



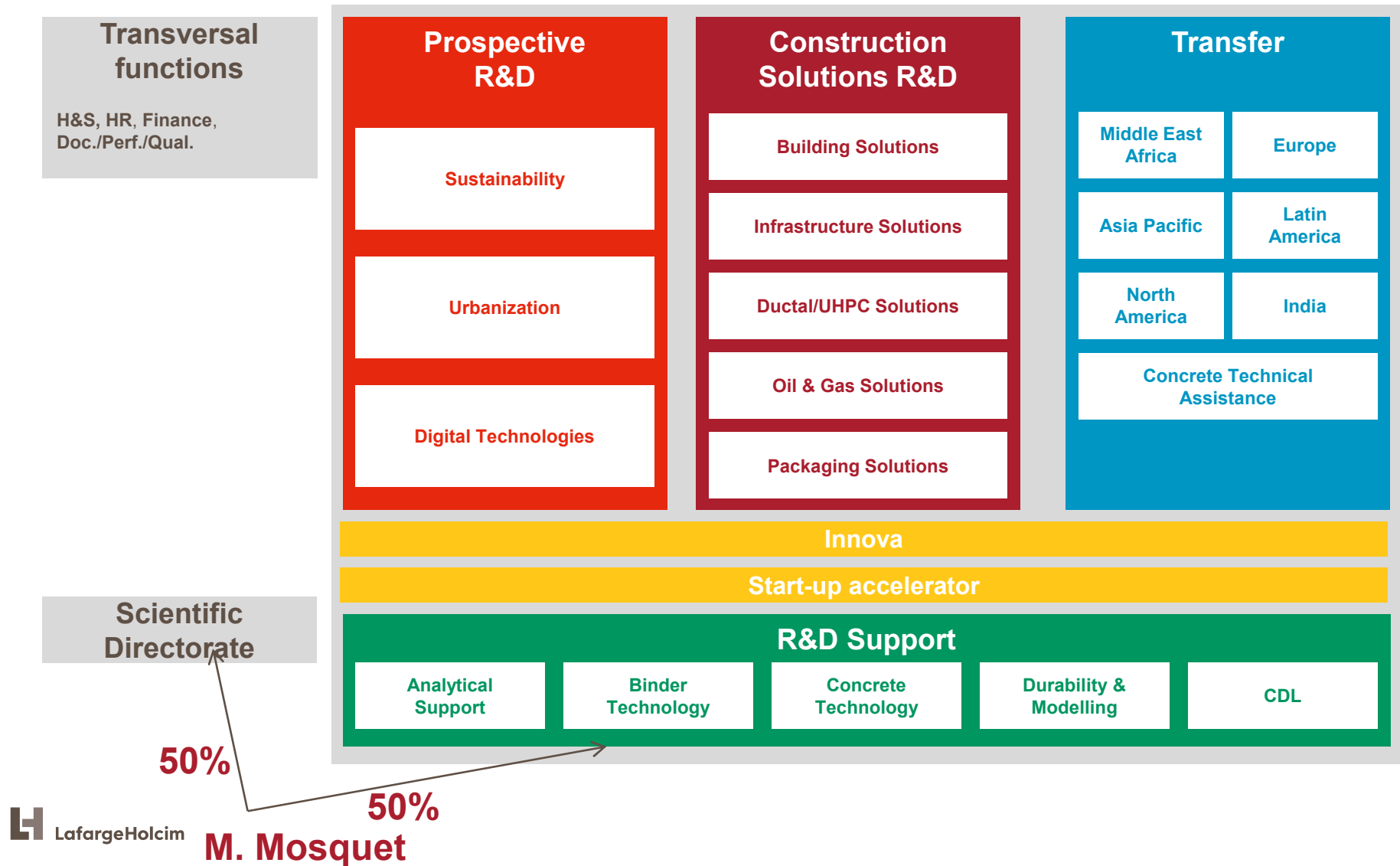
La science de la formulation dans les matériaux de construction

Martin Mosquet, Grenoble, Oct. 3rd, 2018



LafargeHolcim

R&D lab organization



Agenda

- Introduction à la R&D de LafargeHolcim
- La place du béton dans les matériaux de construction
- Introduction au ciment et au béton
- Les leviers à la disposition du « formulateur béton »
 - Le rôle de la physique
 - Le rôle de la physico-chimie
- 1 application emblématique: Le béton ductile: Ductal®
- Conclusions



LafargeHolcim

Company presentation

© April 2017



Histoire succincte de LafargeHolcim



Création en **1833** au Teil (Ardèche, France)

1864

Premier projet majeur :
Le canal de Suez, 200 000 tonnes de chaux livrées pour la construction des pierres du canal.

1887

Ouverture du premier laboratoire de recherche dans le monde dans le domaine du ciment.

1950 - 1970

Expansion internationale , construction de nombreuses usines aux Etats-Unis, Canada et Brésil...

1980 - 1990

Nouvelles opérations au Maghreb, Afrique de l'Est, Chine, Inde, Corée du Sud.

2008

Acquisition de Orascom cement, leader du ciment dans le Moyen Orient et le bassin méditerranéen.



Création en **1912** à Holderbank (Suisse)

1922 - 1931

L'entreprise commence à investir dans la vente de ciment en Europe, Egypte, et Afrique du Sud.

1942

Création du centre technique de Holderbank équipement de recherche et de test.

1952 - 1961

Expansion croissante notamment Canada, Etats-Unis et Brésil.

1962 - 1991

Expansion en Amérique latine, mais aussi Espagne, Europe de l'est, Chine, Inde, Asie du sud.

2001

Le nom de la compagnie, anciennement Holderbank Financiere Glaris Ltd., est changé en Holcim.

2015



LafargeHolcim

LafargeHolcim at a glance



Global

footprint



2,300

operating sites



26.9

billion CHF net sales



81,000

employees

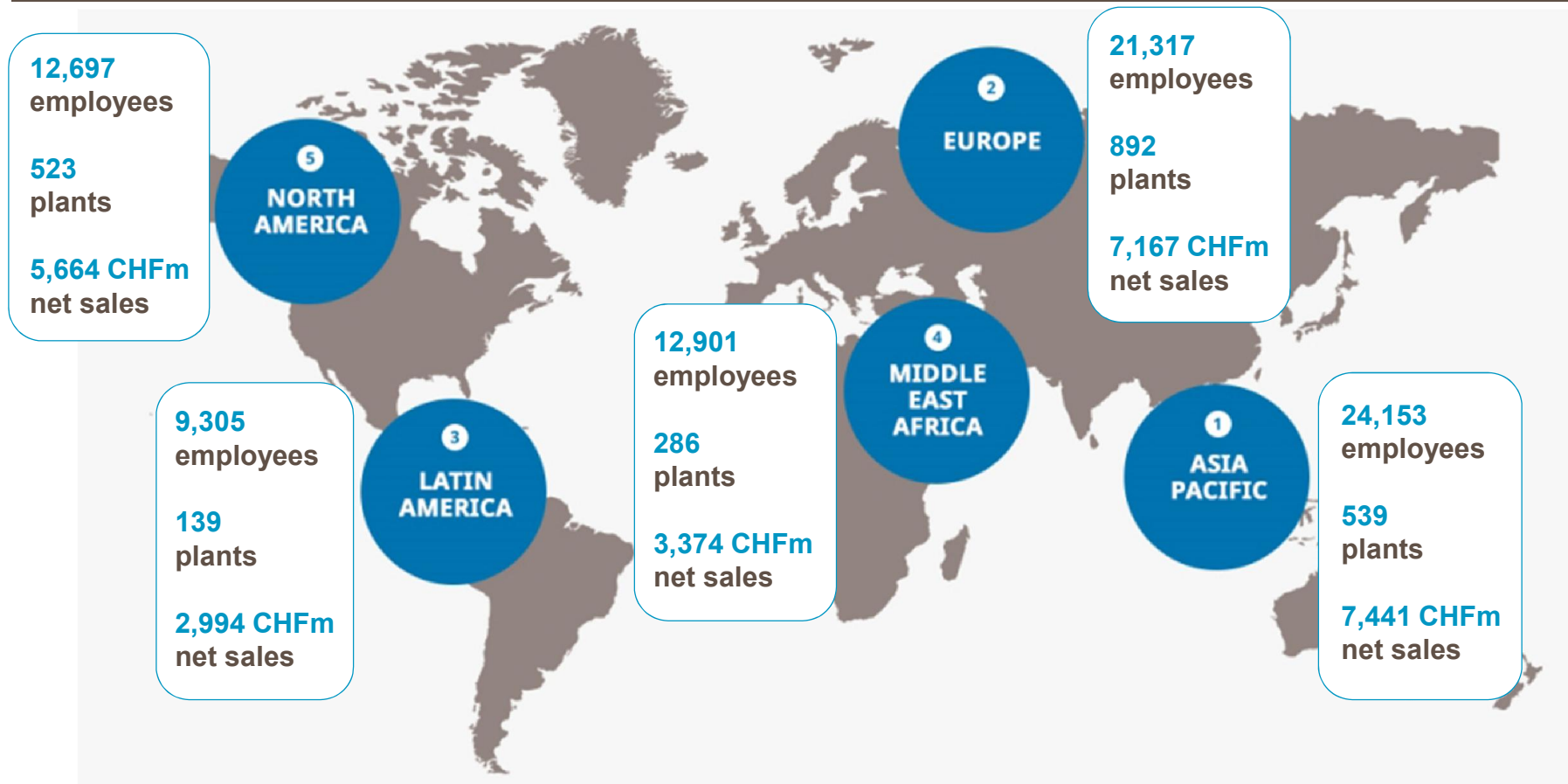


Listed on **SIX and**
Euronext

The most innovative solutions for our customers

Cement	Aggregates	Ready-mix	Solutions & products
47,531 employees	10,777 employees	22,182 employees	• Precast • Specialty concrete products • Asphalt • Mortars • Contracting and services
209.5 millions of tonnes sales volume	278.7 millions of tonnes sales volume	50.6 million of m3 sales volume	
271 plants	629 plants	1,479 plants	2.1 billion CHF net sales

The best global footprint and assets in the industry



**We are in the Top 3 position
in 80% of our markets**

**No single market contributes
more than 15% of Group revenue**

Five megatrends driving our market



**Global
population
growth**



**Urbanization
and
megacities**



**Increased
demand for
better living
standards**



Digitalization



**Increased
demand for
sustainable
construction
solutions**

The strongest innovation capabilities in the industry



The LafargeHolcim global Research Center in Lyon (France)

is the most sophisticated R&D facility in our industry.



A network of local Construction Development Labs and technical centers, close to our markets:

Algeria, Argentina, China, France, India, Malaysia, Mexico, Morocco



We partner with leading academics, customers, start-ups and suppliers

to jointly develop new technology-driven construction solutions for our customers.



Main missions

Creating value
for our end users and customers with innovative solutions

Anticipating
trends and new technologies

Transferring innovation to local markets

1,500 patents*

*Granted patents or patent applications

Our specific missions in R&D



- To **create value** on our market segments with innovative construction solutions
 - At the service of your country ambitions in response to your market needs



- To **remain one step ahead**, anticipating trends and valorizing new technologies
 - To make sure the Group innovation pipeline remains full and well oriented



- To **be a reactive partner** for the business, able to bring expertise in addition to your local resources
 - To transfer innovative solutions to your teams and develop their competencies
 - To support you with your most demanding customers / projects when specific expertise is required



LafargeHolcim R&D at a glance



180

people



15

nationalities



60%

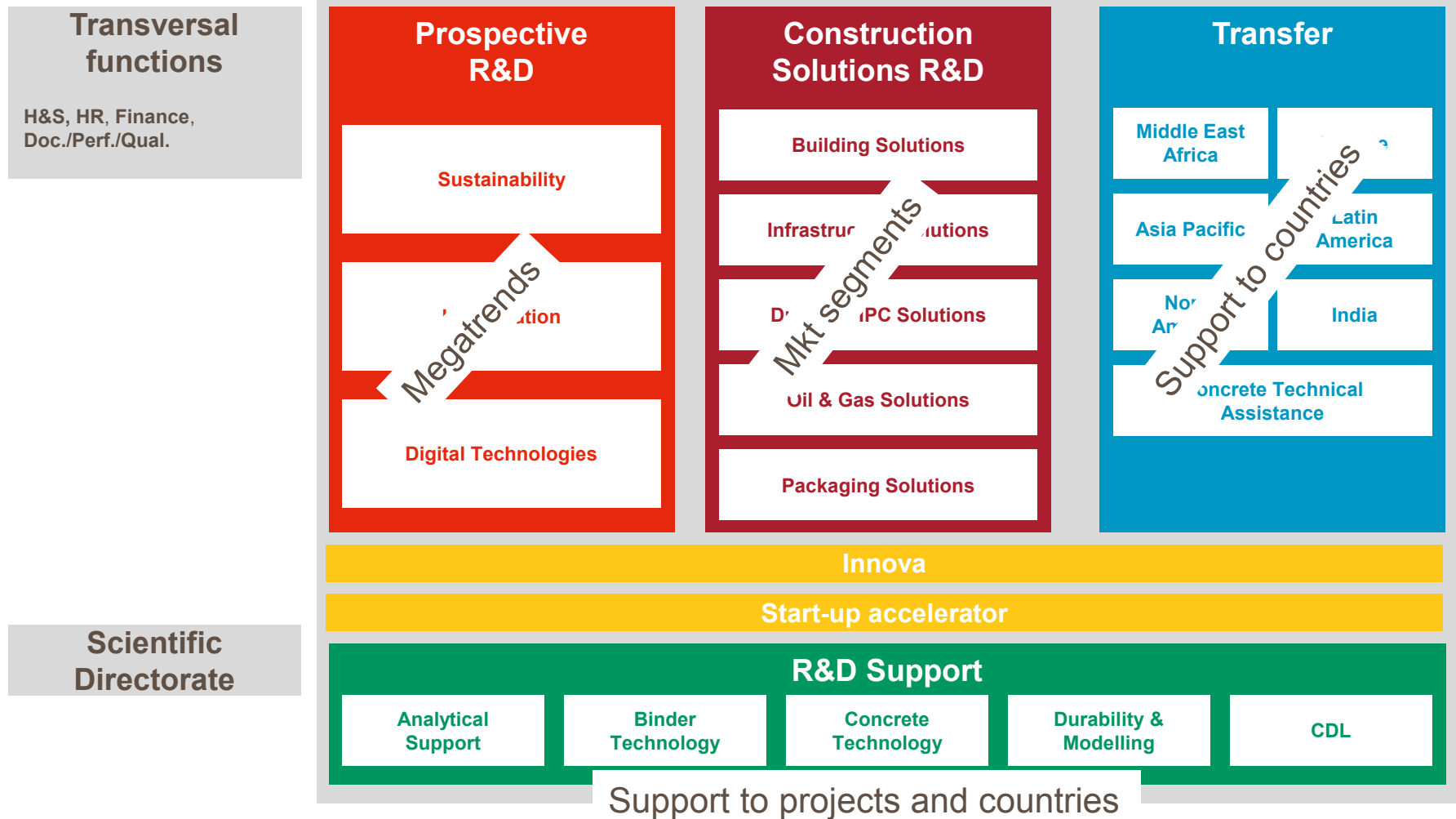
of researchers with PhD



250

granted patents

R&D Portfolio Structure and Organization: Aligned with Market Segments



93% of projects are conducted with partners

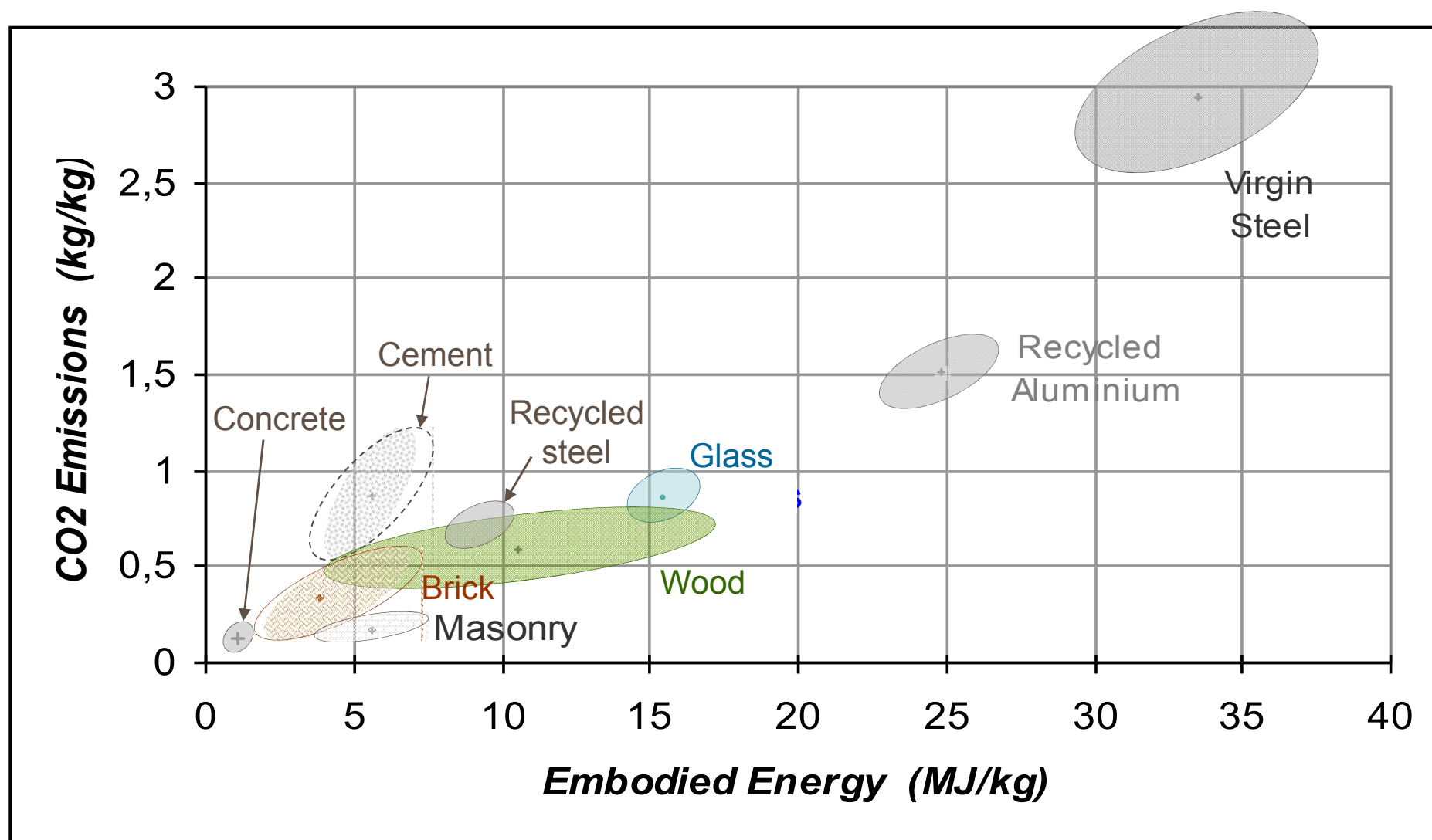


Le béton, un matériau d'avenir?

- 1,5m³/habitant
- 2nd produit après l'eau

<i>Limestone</i> <i>+ clay</i> <i>+ Sand</i> <i>Gravel</i>		Cement:	> 3,200	Million tons per year
		Concrete:	> 30,000	<i>No limitation</i>
		Timber:	3,400	
		<i>Ecological capacity of the Earth:</i>	<i>2,500</i>	
		Timber for construction:	< 1,000	<i>Strong limitations</i>
		All metals:	~ 1,300	
		Total Steel:	1,250	
		Steel for construction:	< 500	
		Paper and cardboard:	300	
		Plastics:	120	
		Aluminum:	32	

Emission de CO₂ et énergie “grise” des matériaux:



Sources: **G.P. Hammond, C.I. Jones**, ICE 2008, *complemented with*
M.F. Ashby, "Materials and the Environment", HB Elsevier, 2009.



Avant le ciment moderne?



Mais aussi, « le ciment romain »

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$: réaction lente

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{roche volcanique (Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) \rightarrow (\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z(\text{H}_2\text{O})_w$

Réaction « plus » rapide

Hydrates nanocristallins à fortes propriétés liantes

Monument	Diamètre du Dôme	Date ap. J.-C	Durée	Matériau
Panthéon Rome	43.30 m.	118-125	7 ans	béton
Ste-Sophia Istambul	32.60 m.	532-537	5 ans	béton
St-Pierre Rome	42 m.	1400-1564	>50 ans	pierre
Cathédrale Forence	42.20m.	1420-1434	14 ans	tuile+béton
St-Paul Londres	30.80 m.	1675-1710	35 ans	pierre
Panthéon Paris	21 m.	1755-1792	37 ans	pierre



Le ciment



Grains de diamètre compris entre 1 et 100 μm

Extraction en carrière



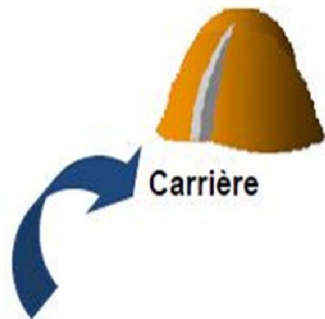
80% **Calcite** CaCO_3
20% **Argiles** SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
+ correcteurs éventuels



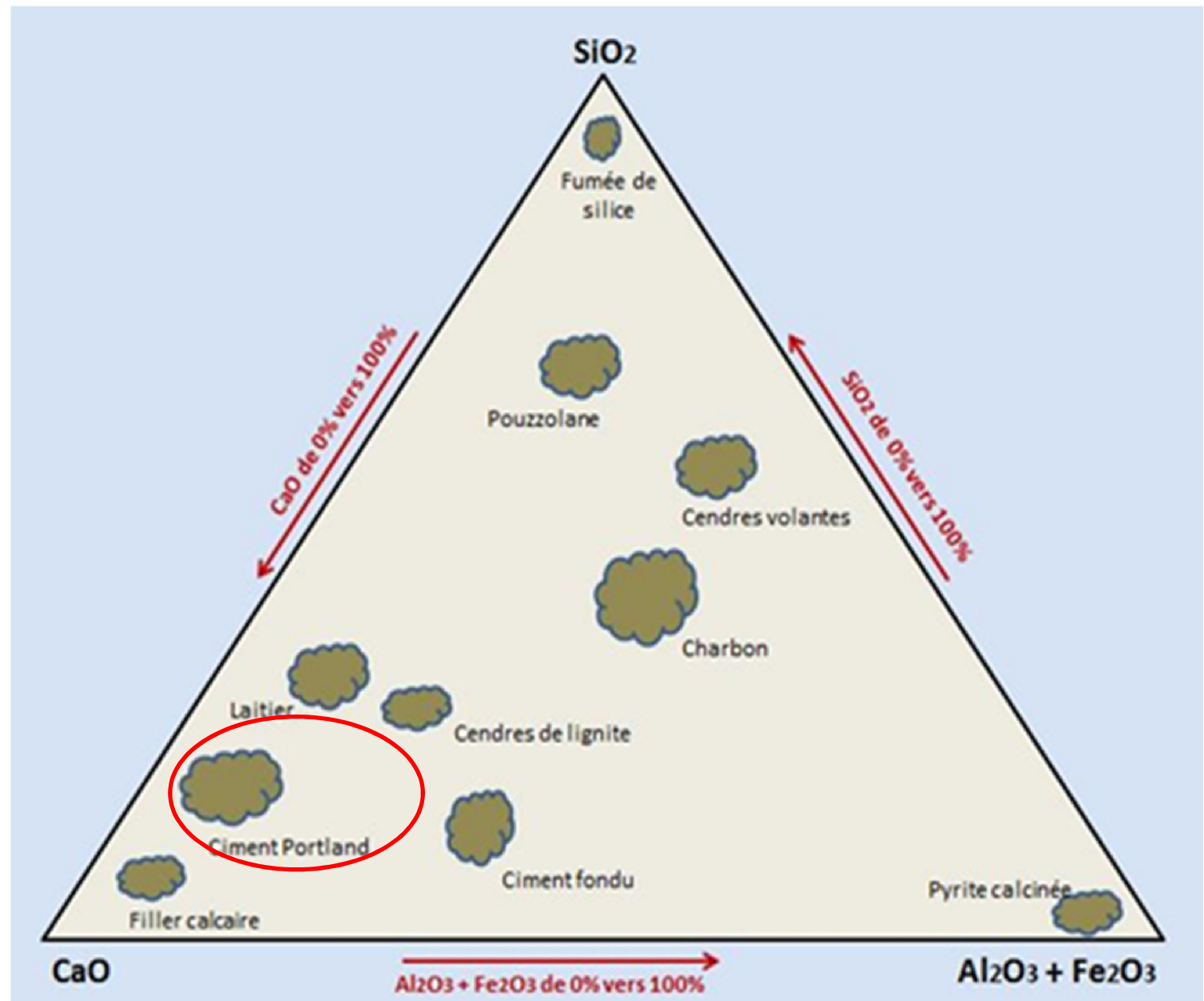
Carrière de Val d'Azergues

Le ciment _ Obtention du clinker

Extraction en carrière



80% **Calcite** CaCO_3
20% **Argiles** SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
+ correcteurs éventuels

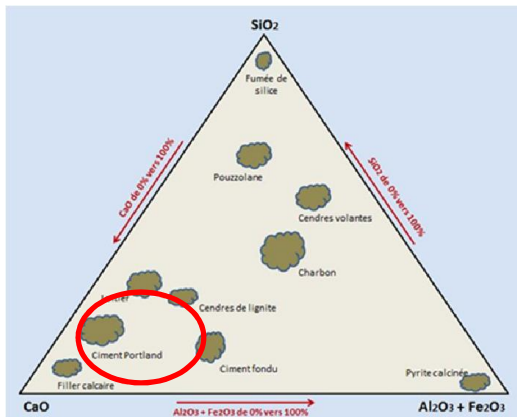


Le ciment _ Obtention du clinker

Extraction en carrière

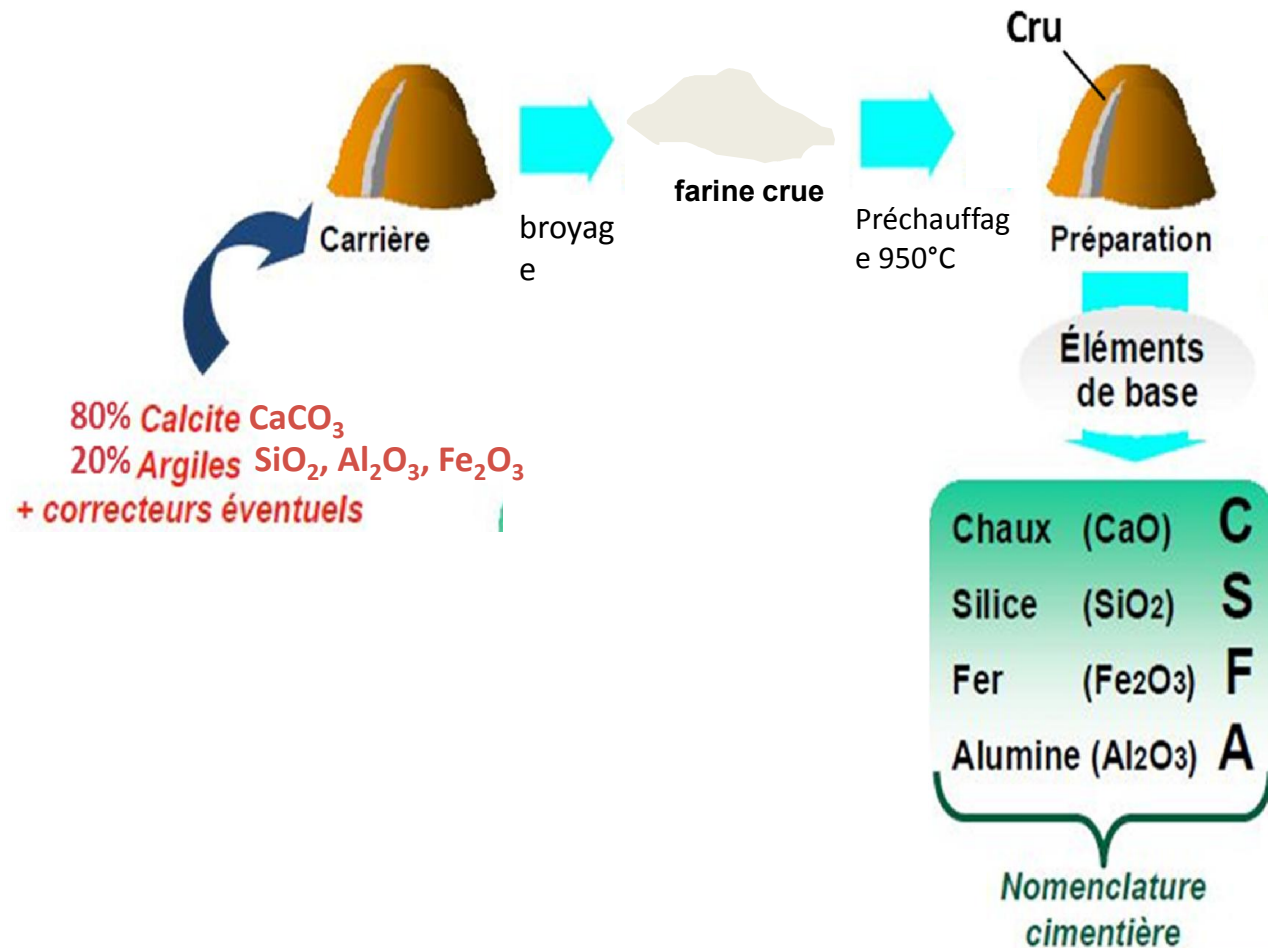


80% Calcite CaCO_3
20% Argiles SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
+ correcteurs éventuels

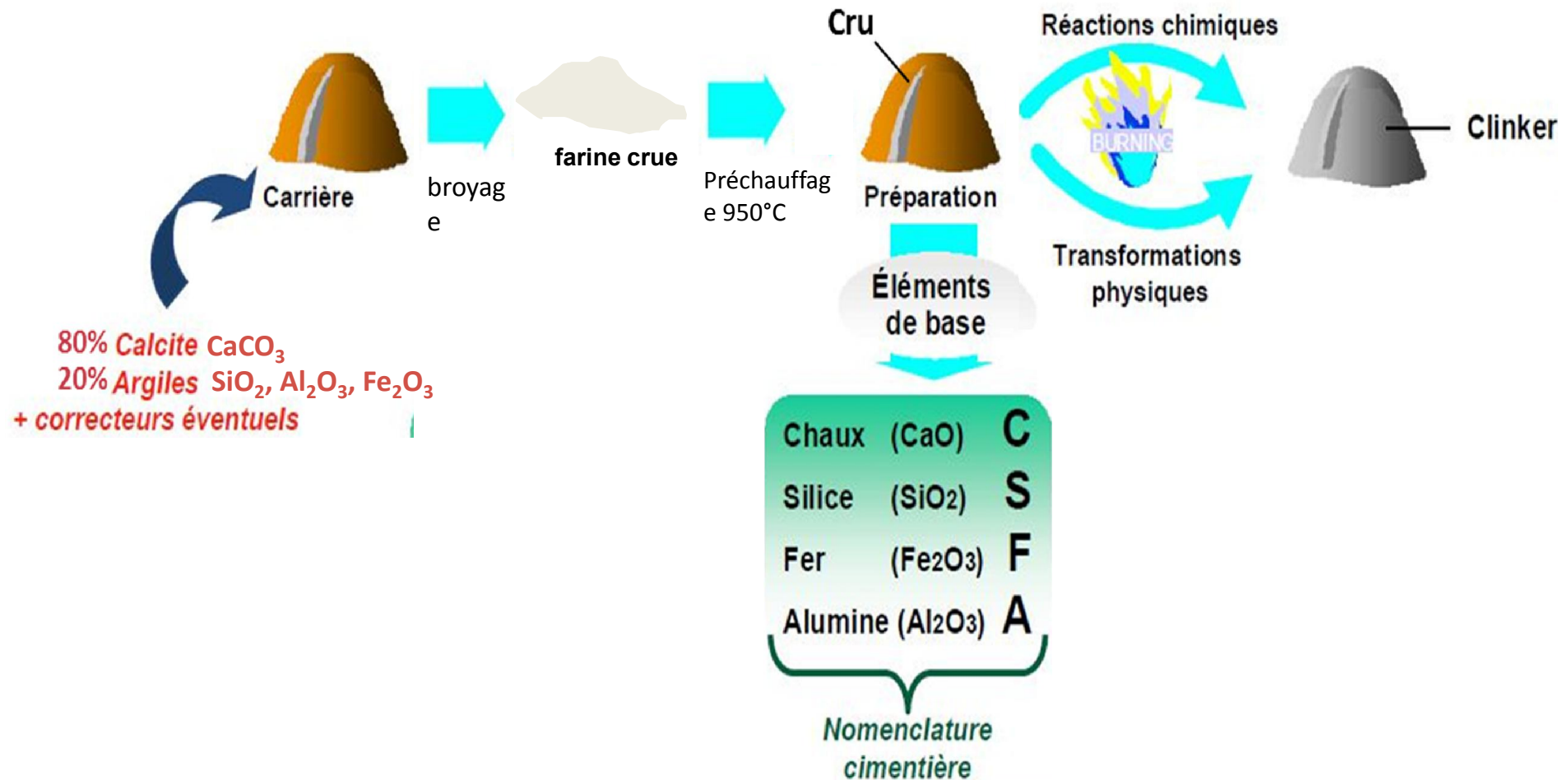


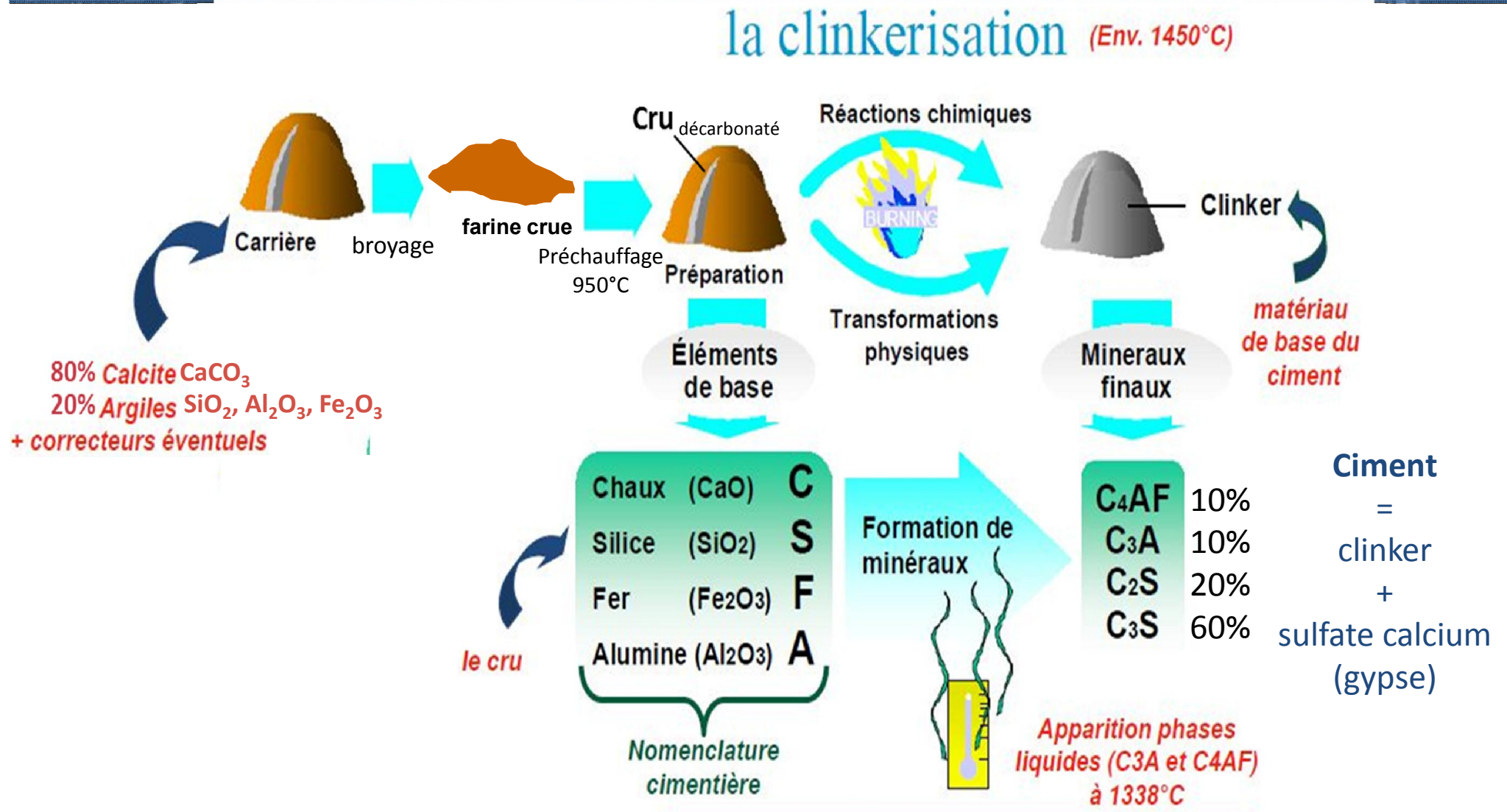
Carrière de Val d'Azergues

Le ciment _ Obtention du clinker



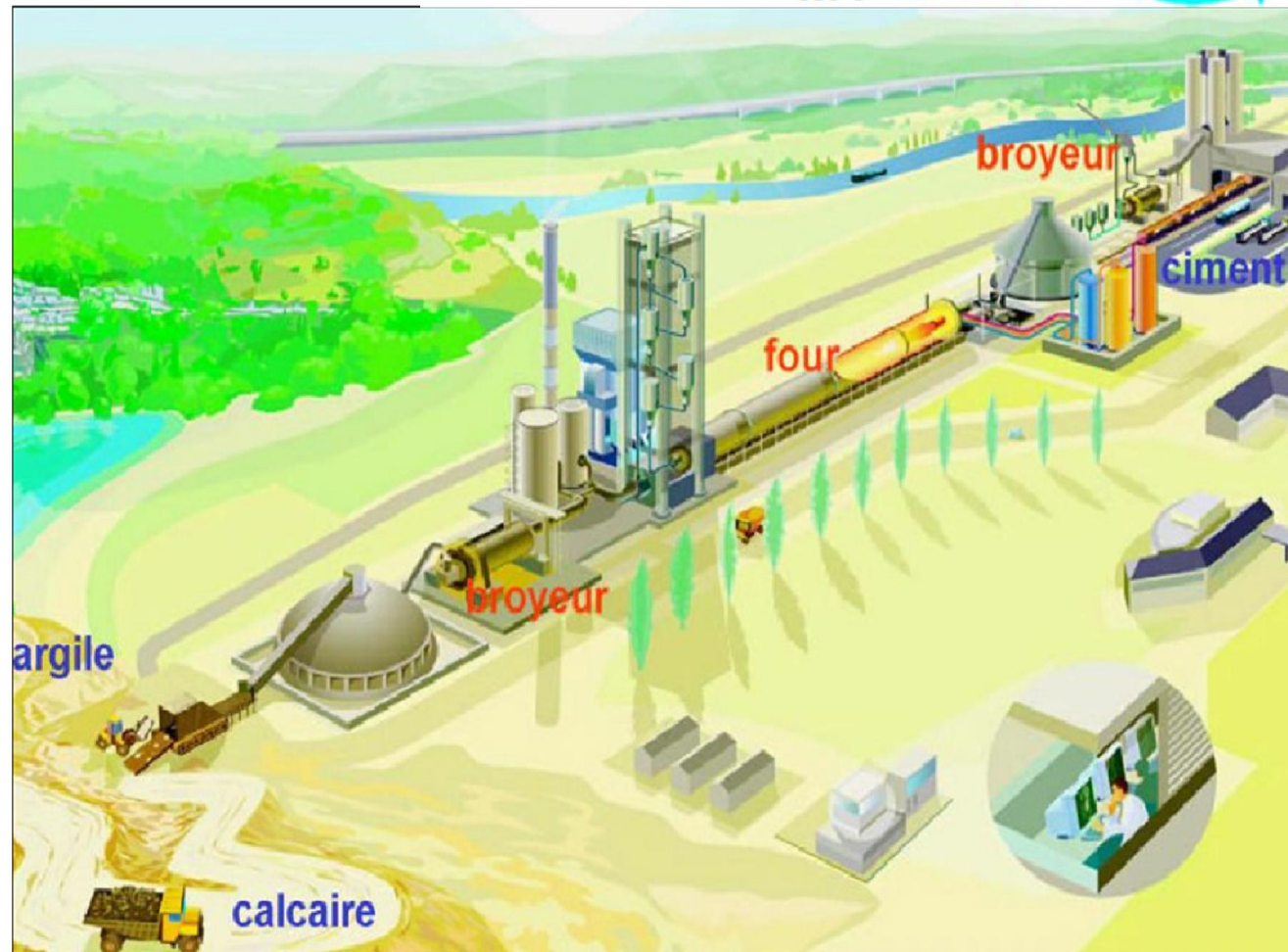
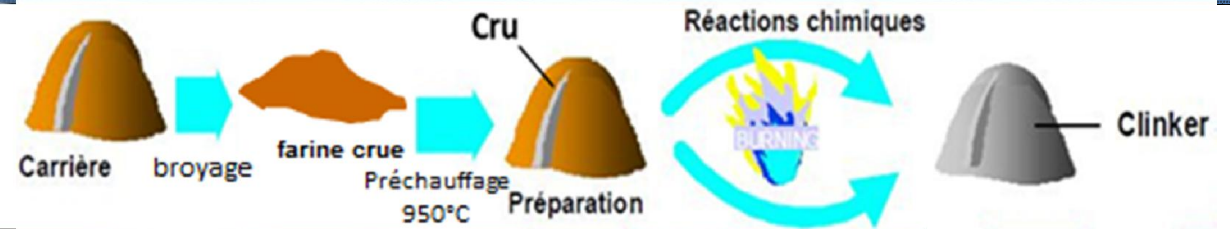
Le ciment _ Obtention du clinker



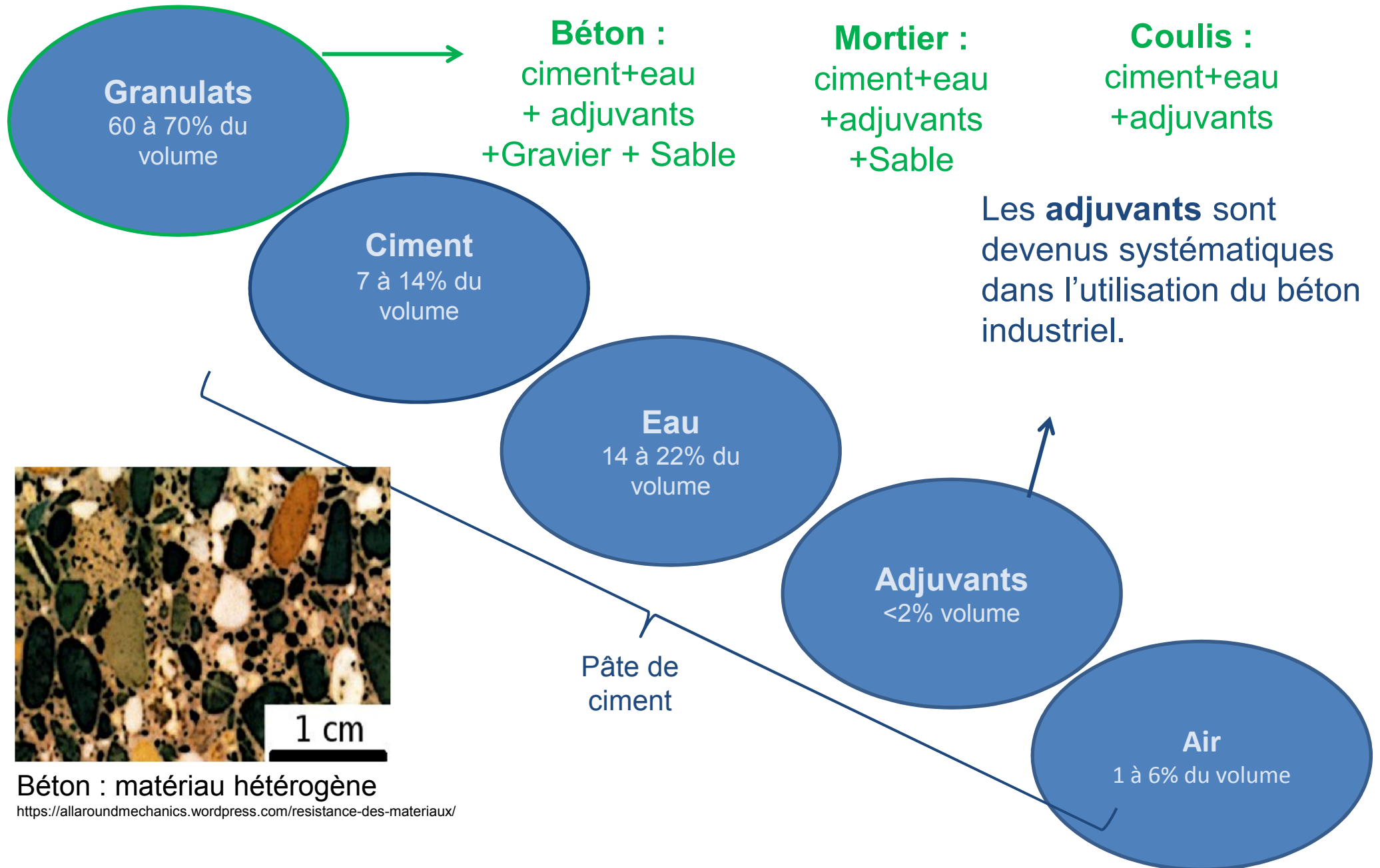


Le ciment _ Obtention du clinker

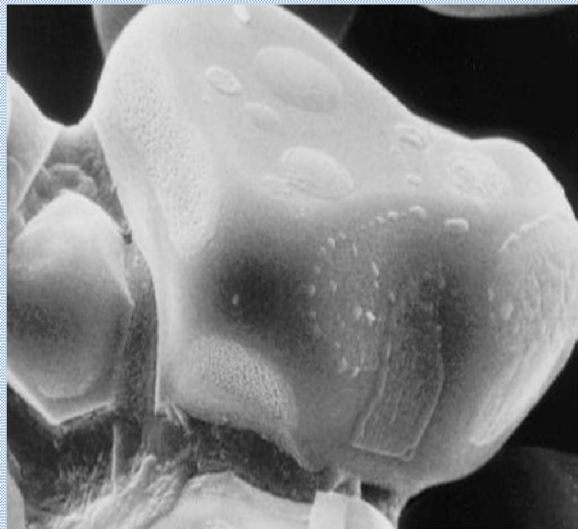
Processus détaillé par étapes



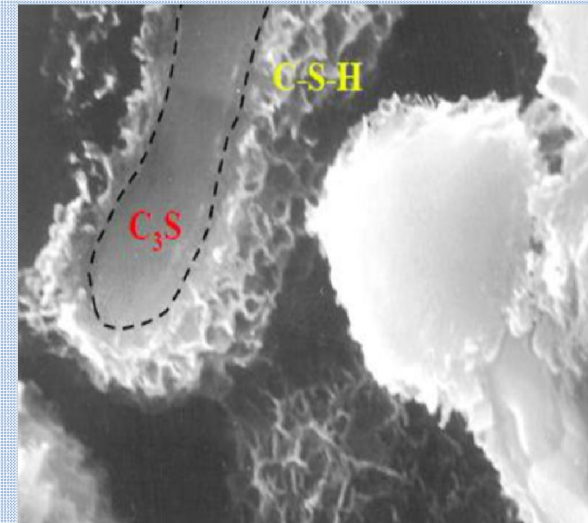
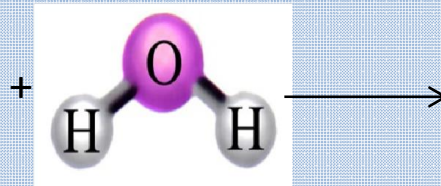
Composition des matériaux cimentaires



L'hydratation du ciment



ciment



hydrates

Composition des matériaux cimentaires

Granulats

Ciment

Hydratation

- Passage d'un mélange de poudres à un fluide,
- Obtention des performances mécaniques.

↓
Liant hydraulique : liant qui fait prise sous l'eau :



Le béton ne durcit pas par séchage !

Les différentes phases du ciment se dissolvent.

Eau

Adjuvants

Air

Ciment + eau → hydrates

Hydratation du ciment

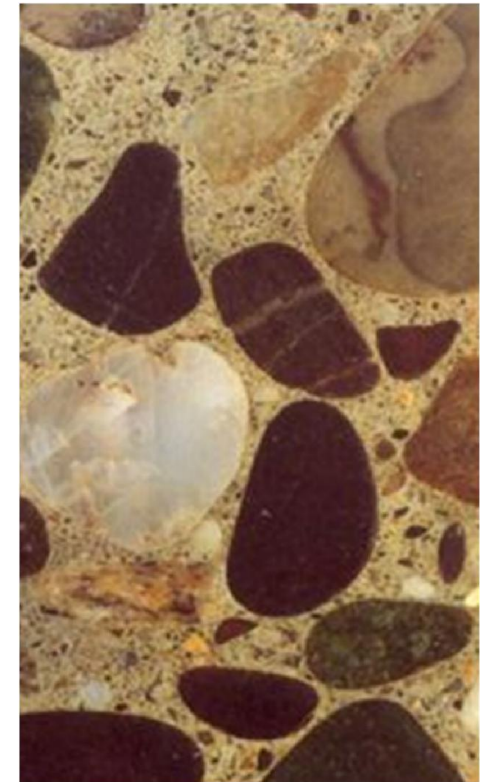
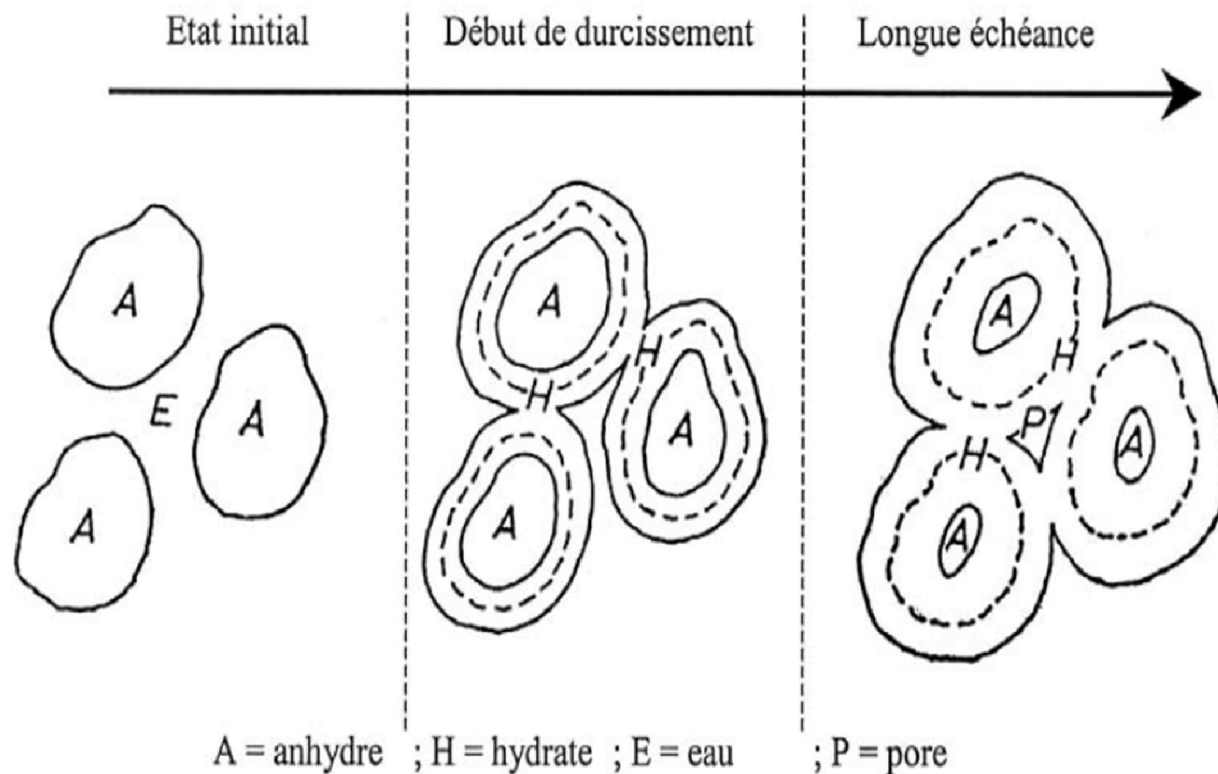
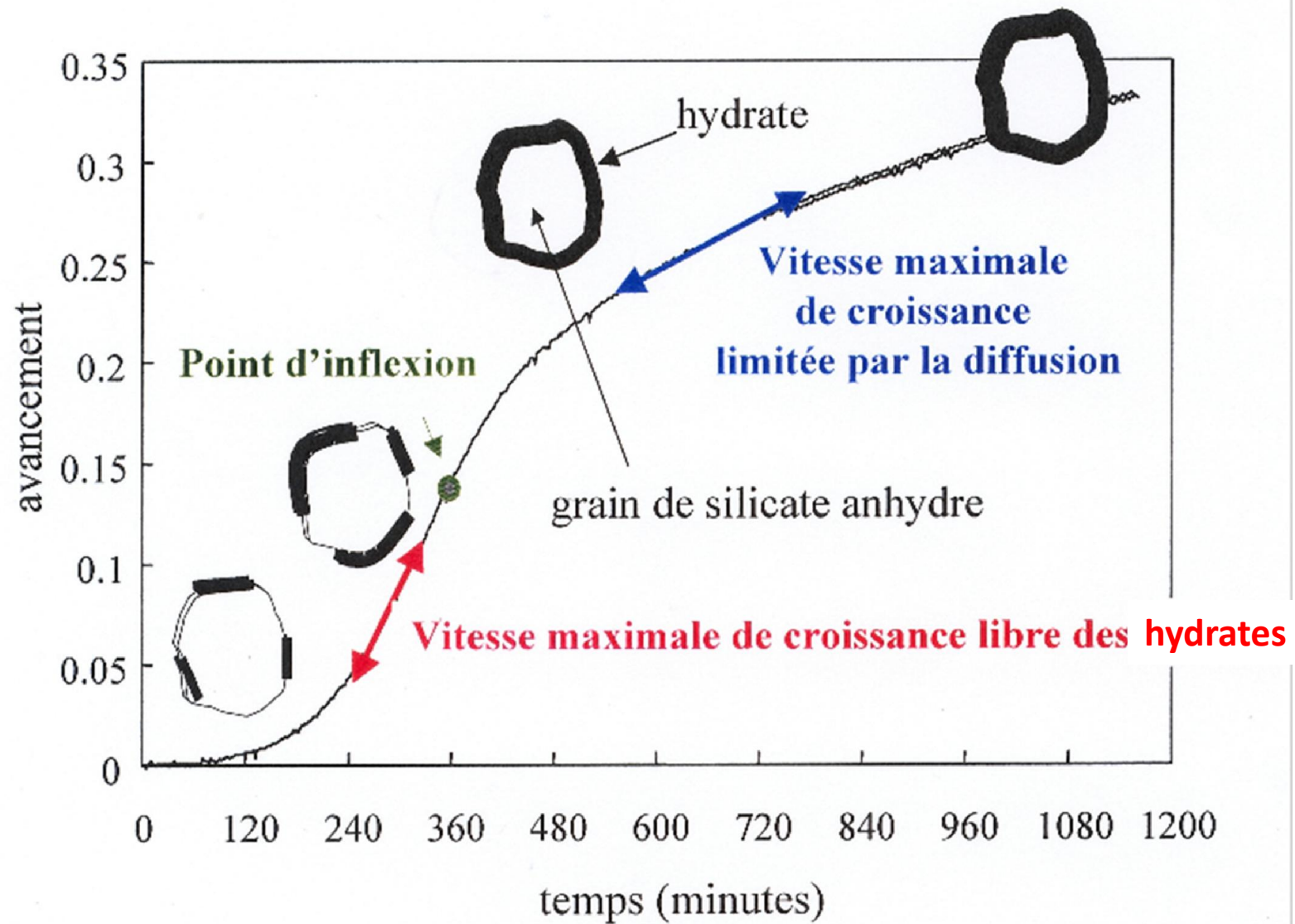


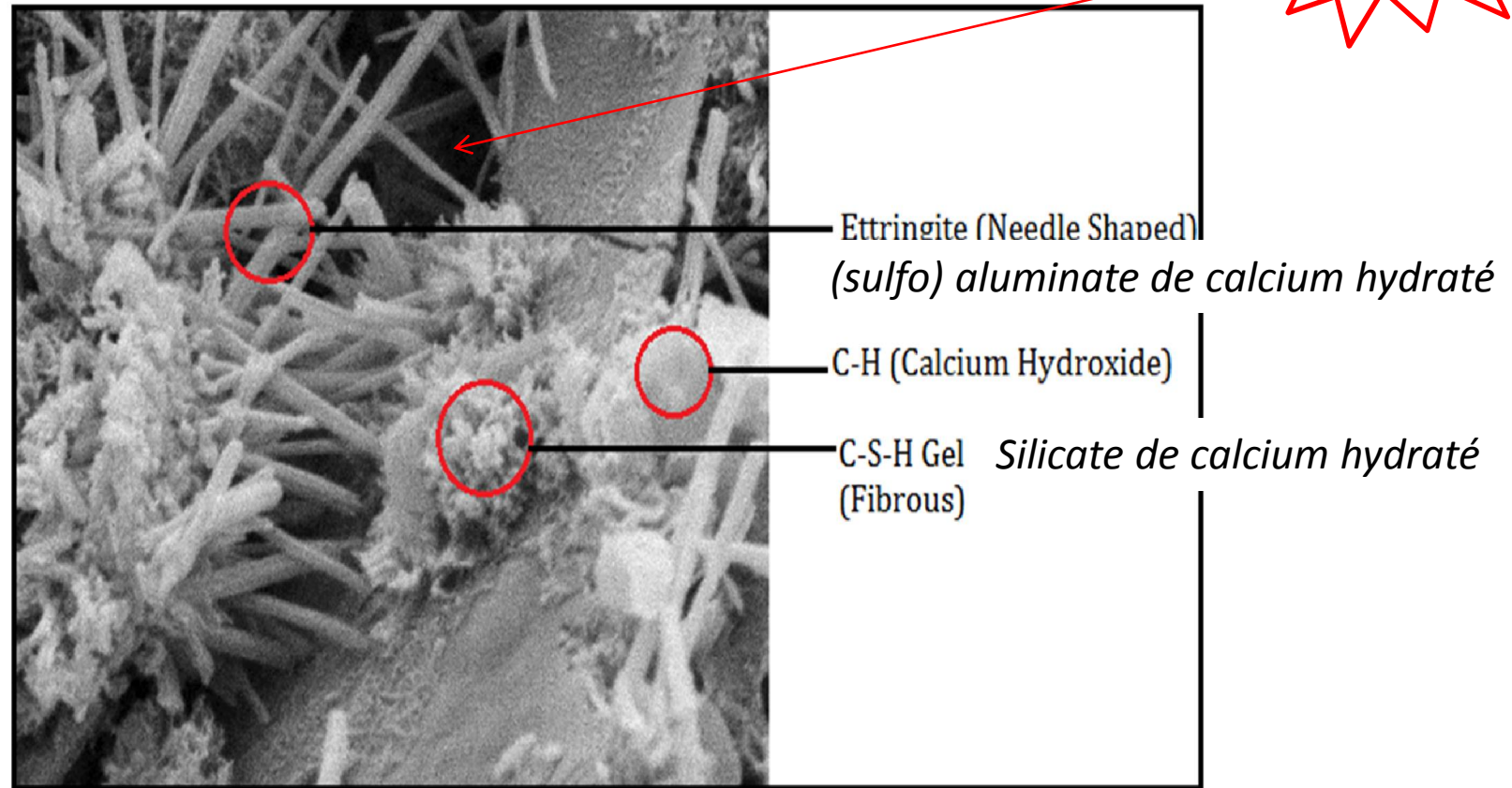
Fig. I.3 : Mécanismes simplifiés d'hydratation des grains de ciment [Alq, 03]



Hydratation du ciment

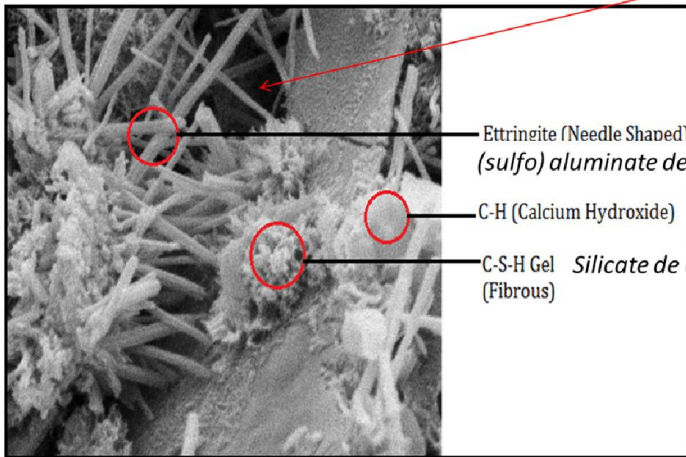


Microstructuration du béton



Principaux hydrates au microscope électronique à balayage

Microstructuration du béton: moins de vide → plus de résistance



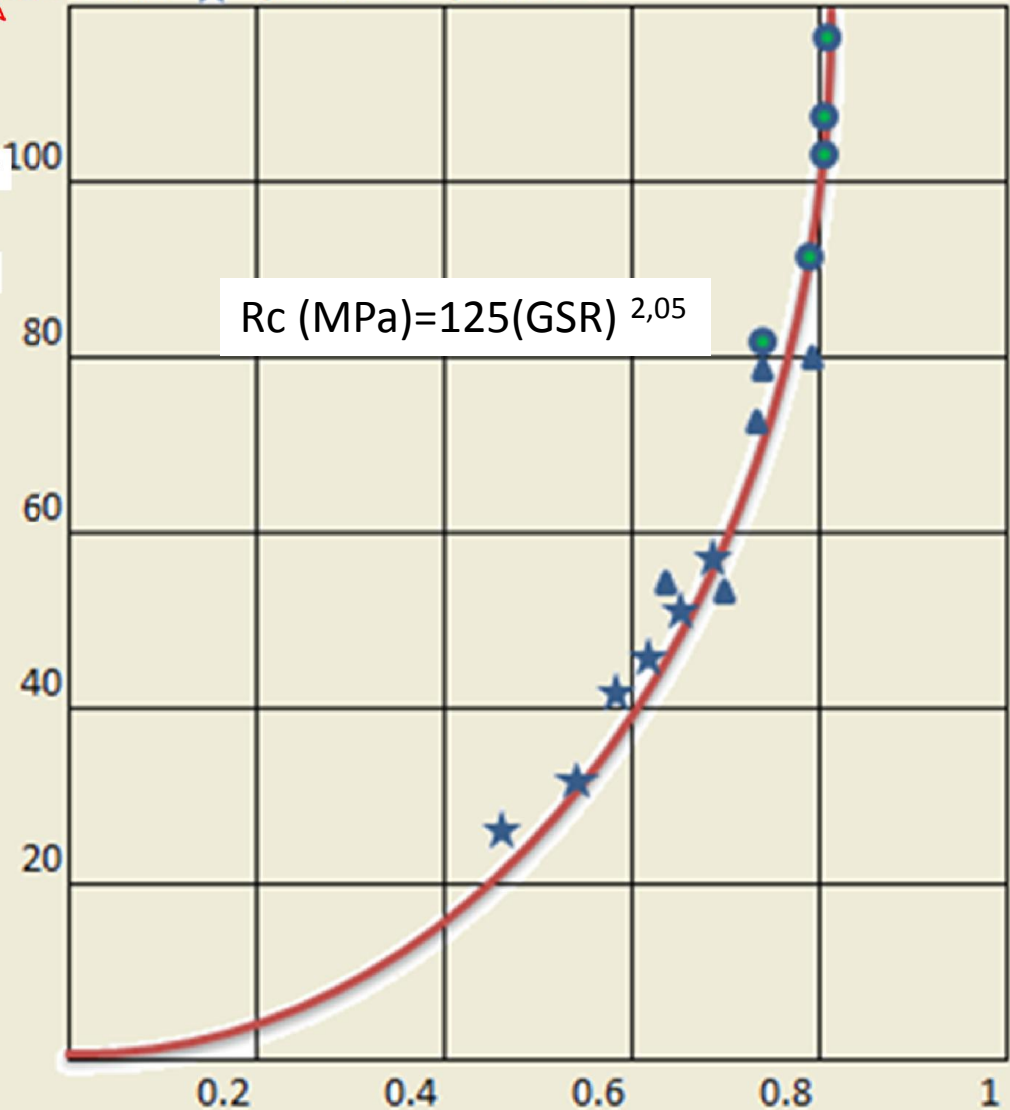
Principaux hydrates au microscope électronique à balayage

Porosité

120 MixA-★, MixB-▲, MixC-●

Strength of 50 mm Cubes (Mpa)

$$R_c \text{ (MPa)} = 125(\text{GSR})^{2,05}$$



Equation de Bolomey (1935):

$$R_{c_{28j}} = R_{cc} G \left(\frac{C}{E-0,5} \right)$$

Propriétés intrinsèques
du ciment et des granulats

Ciment

Eau+Vide

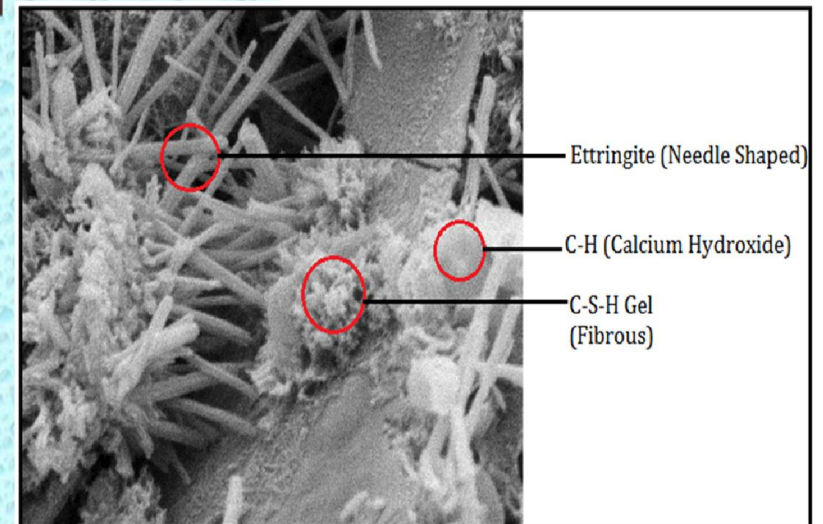
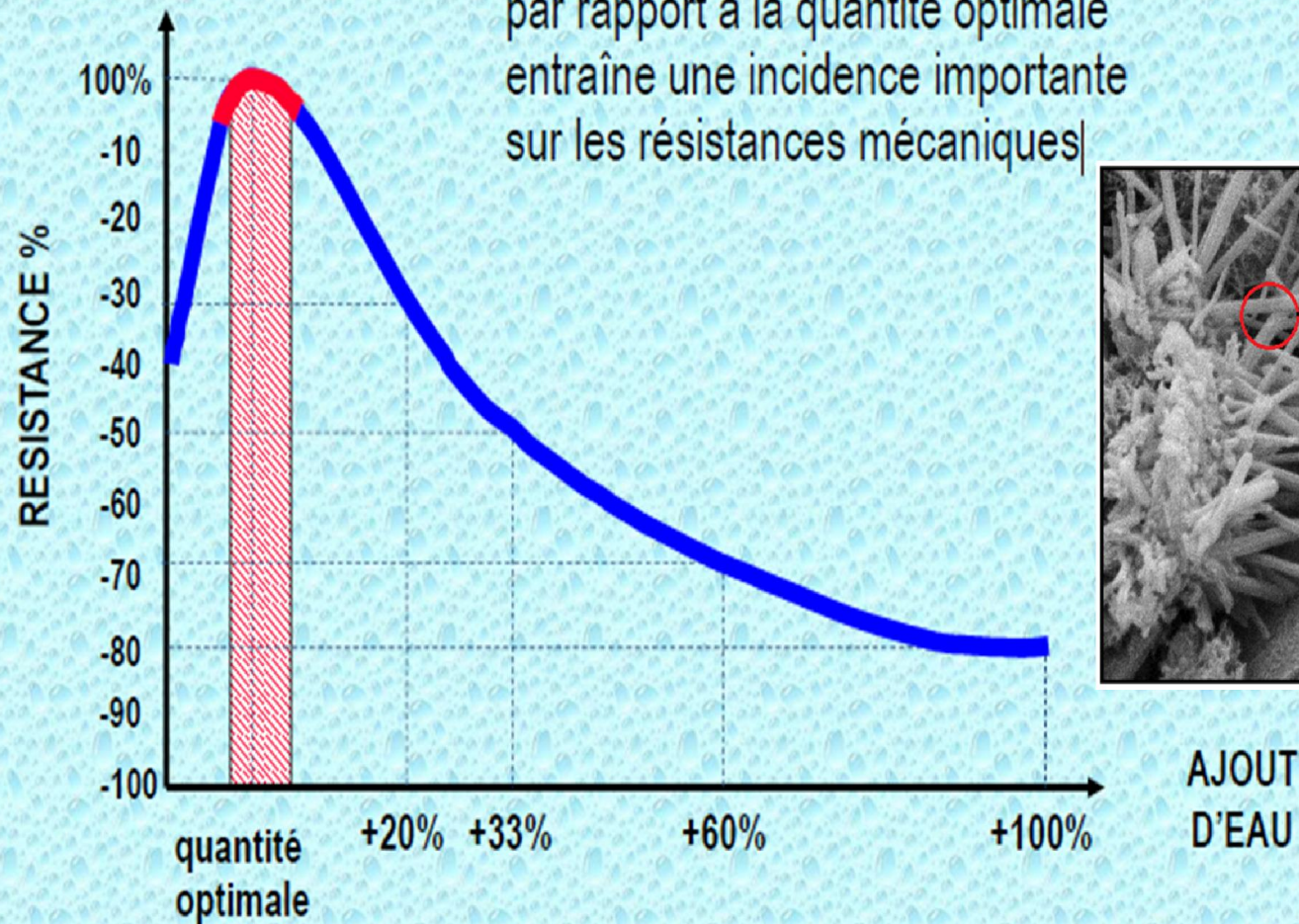
Vol. de matière

$$\text{GSR} = \frac{\text{Vol. de matière}}{\text{Vol. de matière} + \text{Vol. de vide}}$$

Powers, 1954

Illustration de l'incidence du dosage en eau

Une modification du dosage en eau par rapport à la quantité optimale entraîne une incidence importante sur les résistances mécaniques



Formuler un béton = Toujours une affaire de compromis

Coût

- Matières premières
- Process
- ...

Performances Environnementales

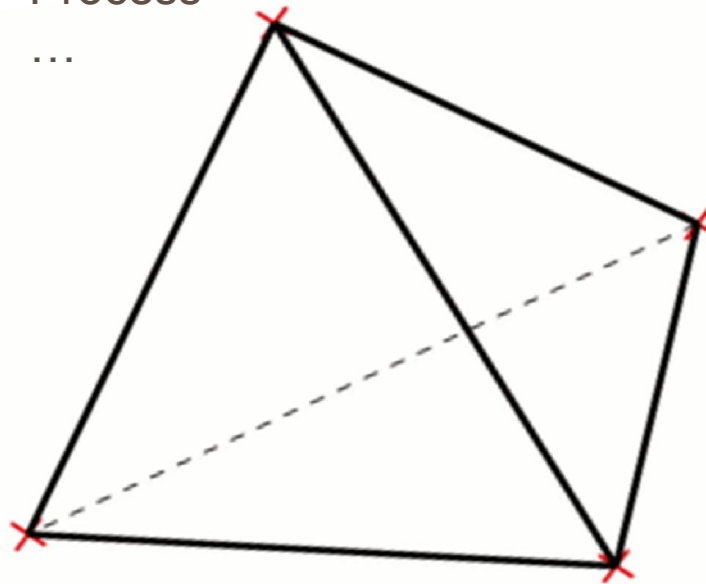
- Volume de béton
- Teneur en liant «décarbonaté»
- Origine des Granulats (proches, recyclés, non traités)
- ...

Propriétés « initiales »

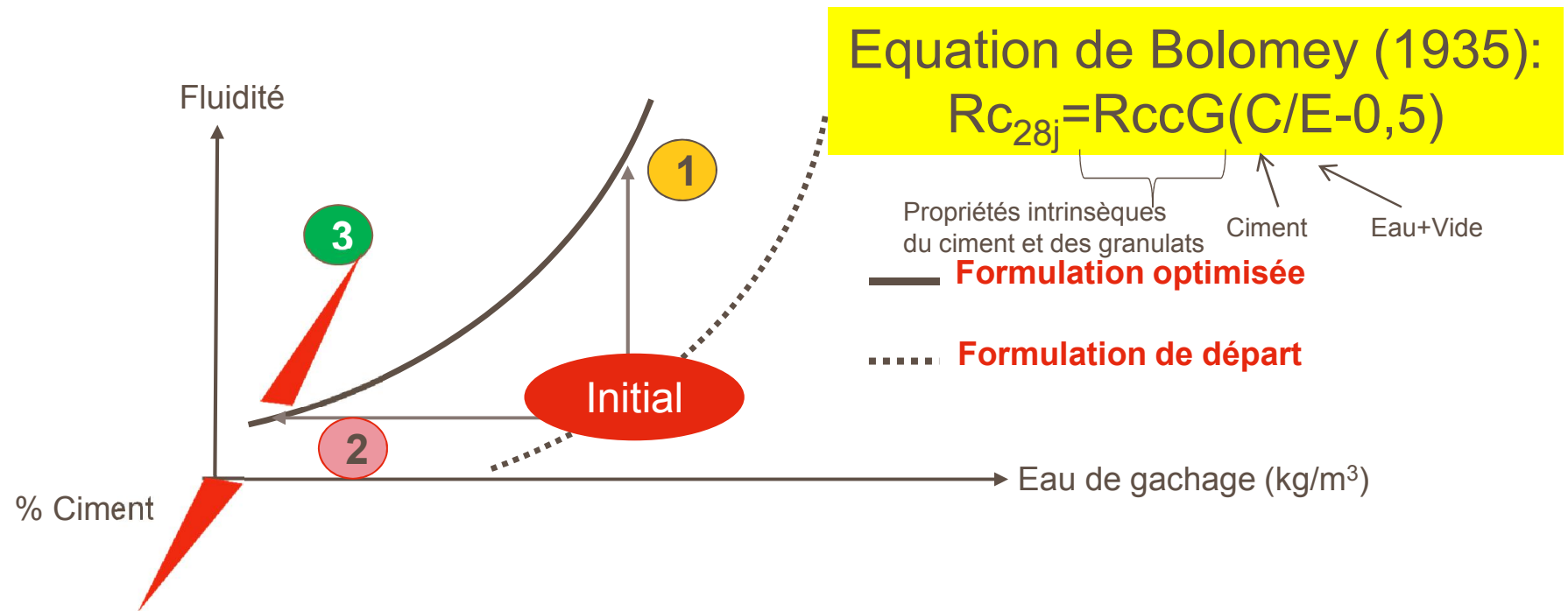
- Facilité de Malaxage
- Transport
- Rhéologie de mise en place
- Acquisition rapide de résistances

Propriétés « finales »

- Résistances finales (R_c , R_f)
- Retrait / fissuration, fluage
- Isolation thermique
- Ductilité
- Durabilité
- ...



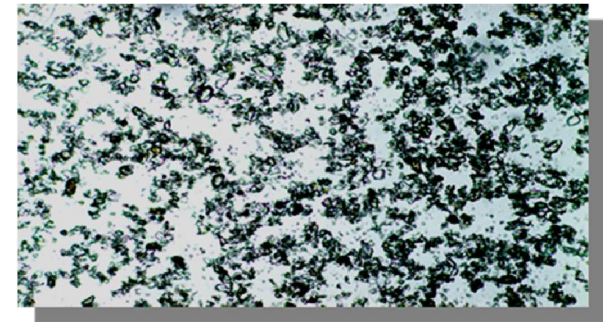
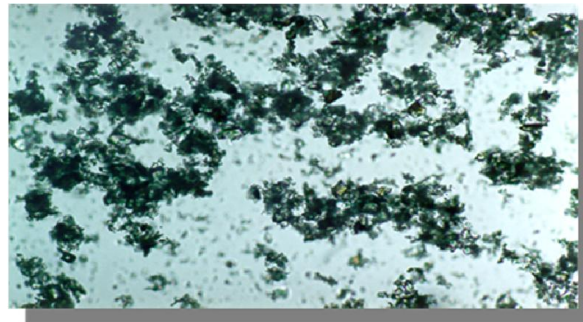
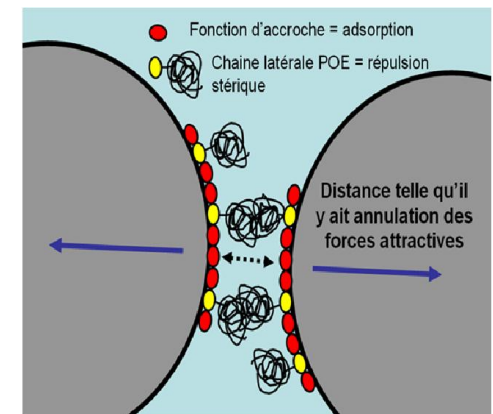
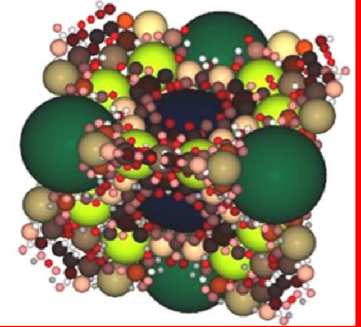
Les différents objectifs d'une bonne « formulation »



- 1 ▪ Augmentation de la fluidité à eau constante (mise en place facilitée)
- 2 ▪ Réduction de la quantité d'eau (augmentation des résistances)
- 3 ▪ Réduction de l'eau et du ciment (optimisation du coût de formulation)

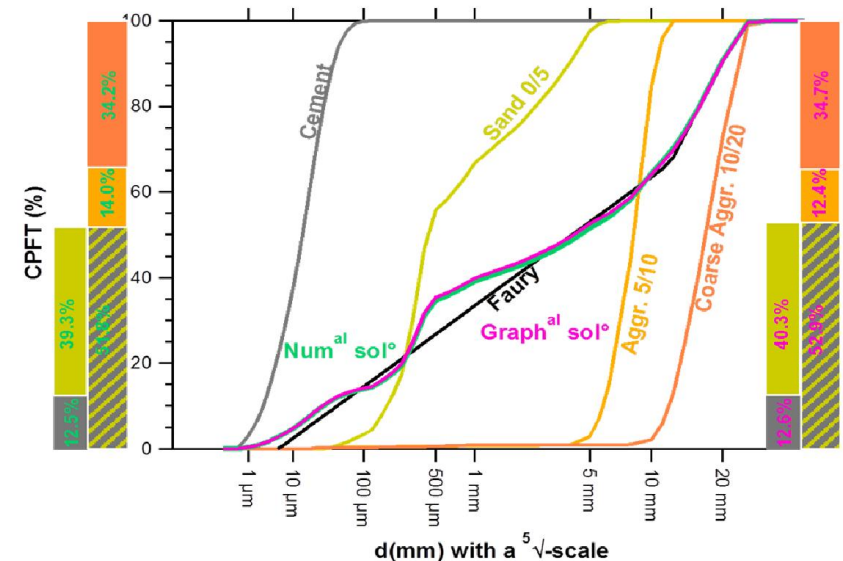
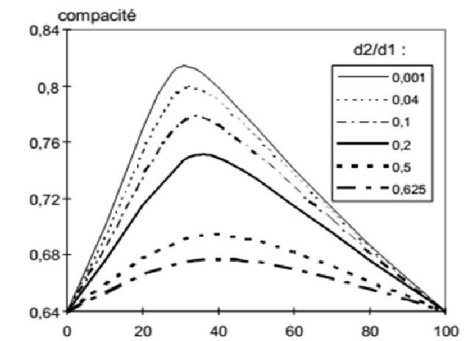
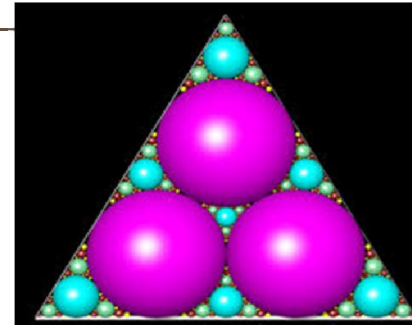
Les leviers à la disposition du « formulateur béton »

- Leviers « physiques »
 - Empilement granulaires
 - Compacité maximale $\leftrightarrow$ Rhéologie adaptée
- Leviers « physico-chimiques »
 - Utilisation d'adjuvants
 - Défloculation des fines particules ($< 10 \mu\text{m}$)



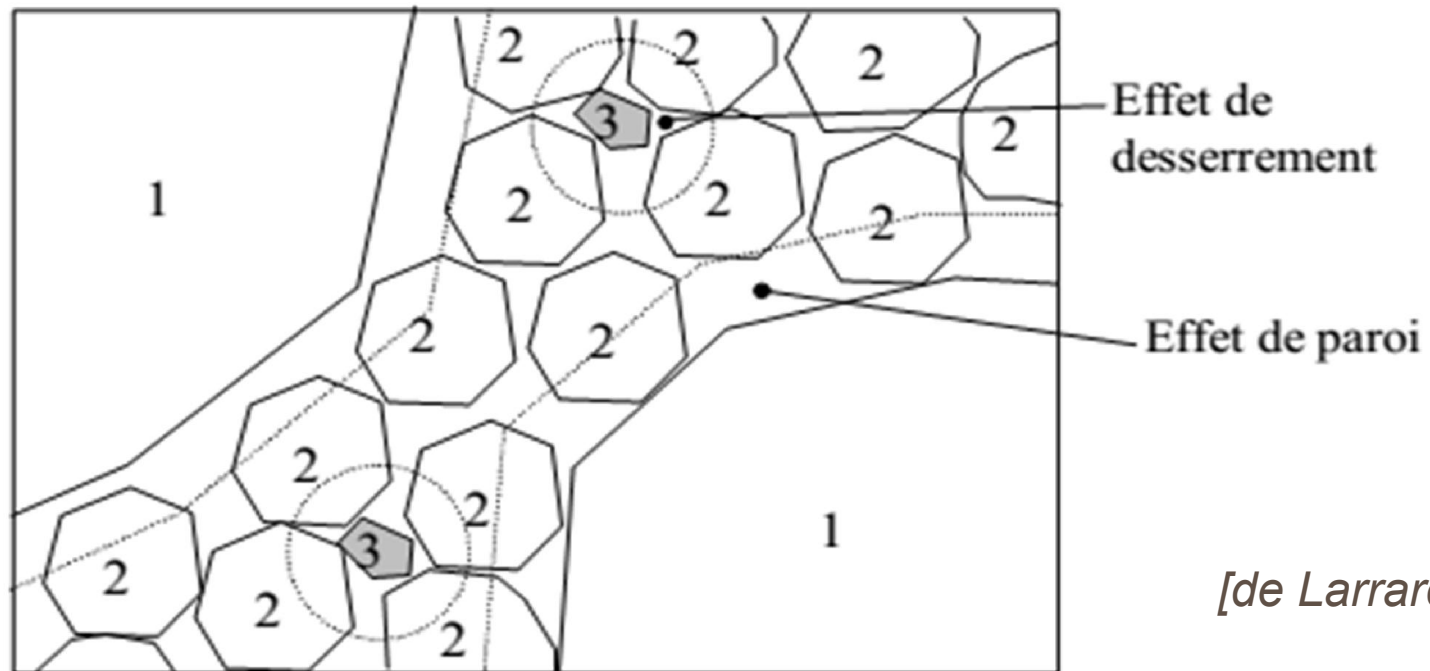
Derniers développement en matière de compacité

- L'empilement Apollonien a des limites dans un béton:
 - Grains non sphériques
 - Grandes étendues granulaires
 - Energie de mise en place variable
 - Effets de bord présents à toutes les échelles (du plus petit grain jusqu'aux limites de la structure)
- Utilisation jusqu'à récemment de méthodes empiriques (Dreux, Faury, ...)



© LafargeHolcim 2015

Le modèle de l'empilement compressible (MEC)

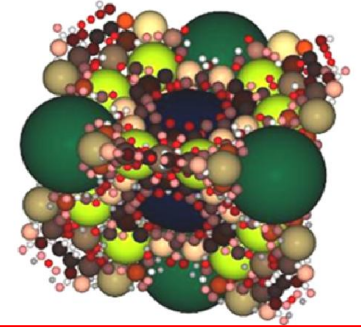


[de Larrard 1999]

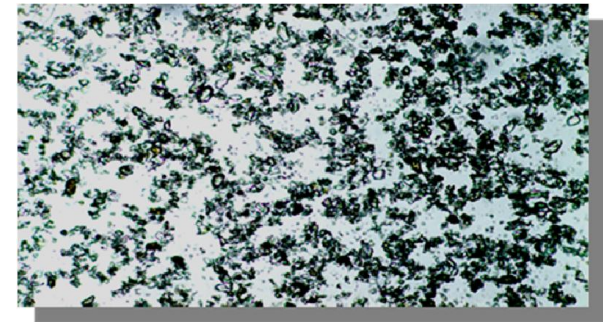
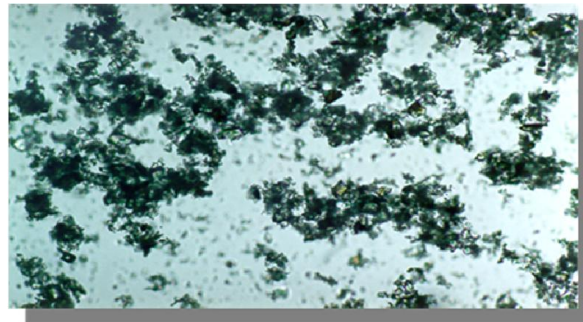
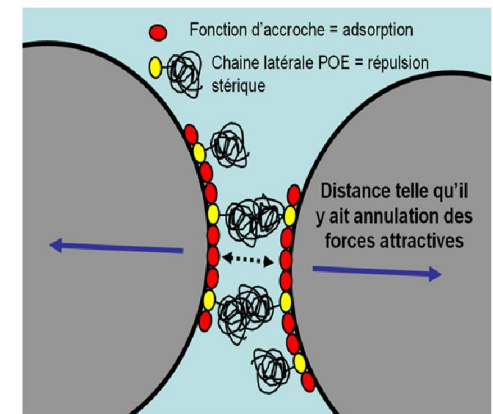
- Prédit la compacité de tout mélange de n classes de grains (pas nécessairement sphériques) de compacité individuelles connues
- Hypothèse de base: additivité des interactions granulaires

Les leviers à la disposition du « formulateur béton »

- Leviers « physiques »
 - Empilement granulaires
 - Compacité maximale $\leftrightarrow$ Rhéologie adaptée

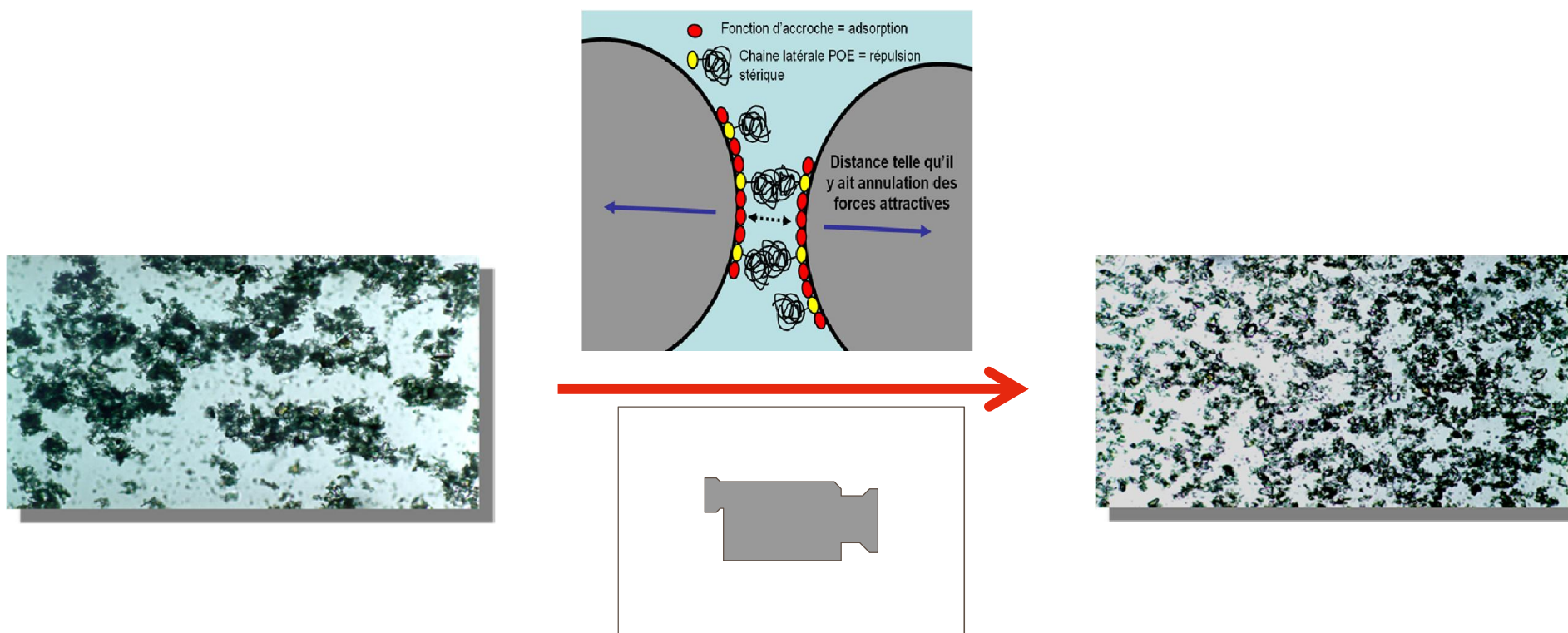


- Leviers « physico-chimiques »
 - Utilisation d'adjuvants
 - Défloculation des fines particules ($< 10 \mu\text{m}$)



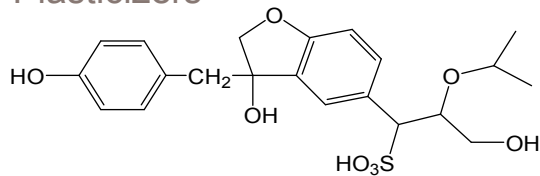
Séparation optimale des grains (fluidité initiale)

- Défloculation des fines particules ($< 10 \mu\text{m}$)

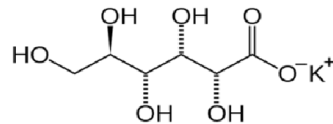


Les grandes familles de dispersants

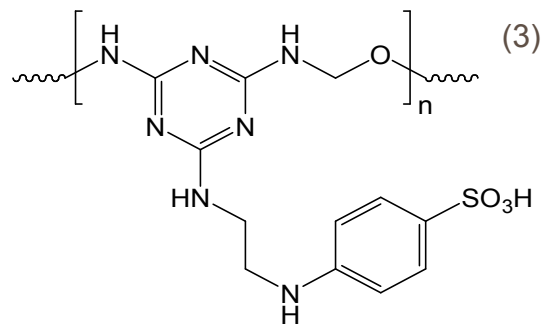
Plasticizers



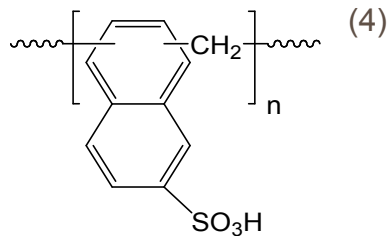
(1)



(2)

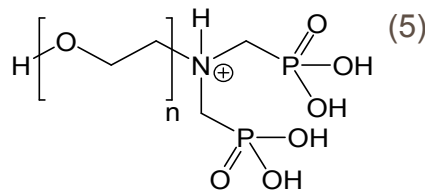


(3)

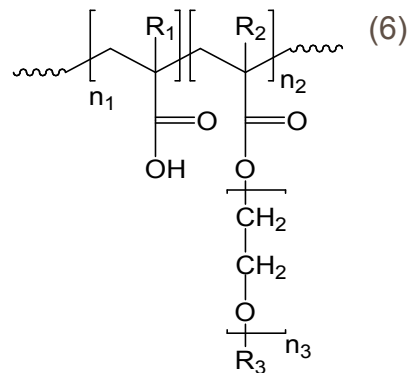


(4)

Superplasticizers Generation 1



(5)



(6)

Superplasticizers
Generation 2

(1) Ligno**S**ulfonates, **LS**

(2) Hydroxy-carboxylic acids

(3) Melamine-based
polycondensates **MSF, PMS**

(4) (Naphthalene **S**ulfonated
Formaldehyde) based
polycondensates **NSF, PNS**

(5) Diphosphonate polyox

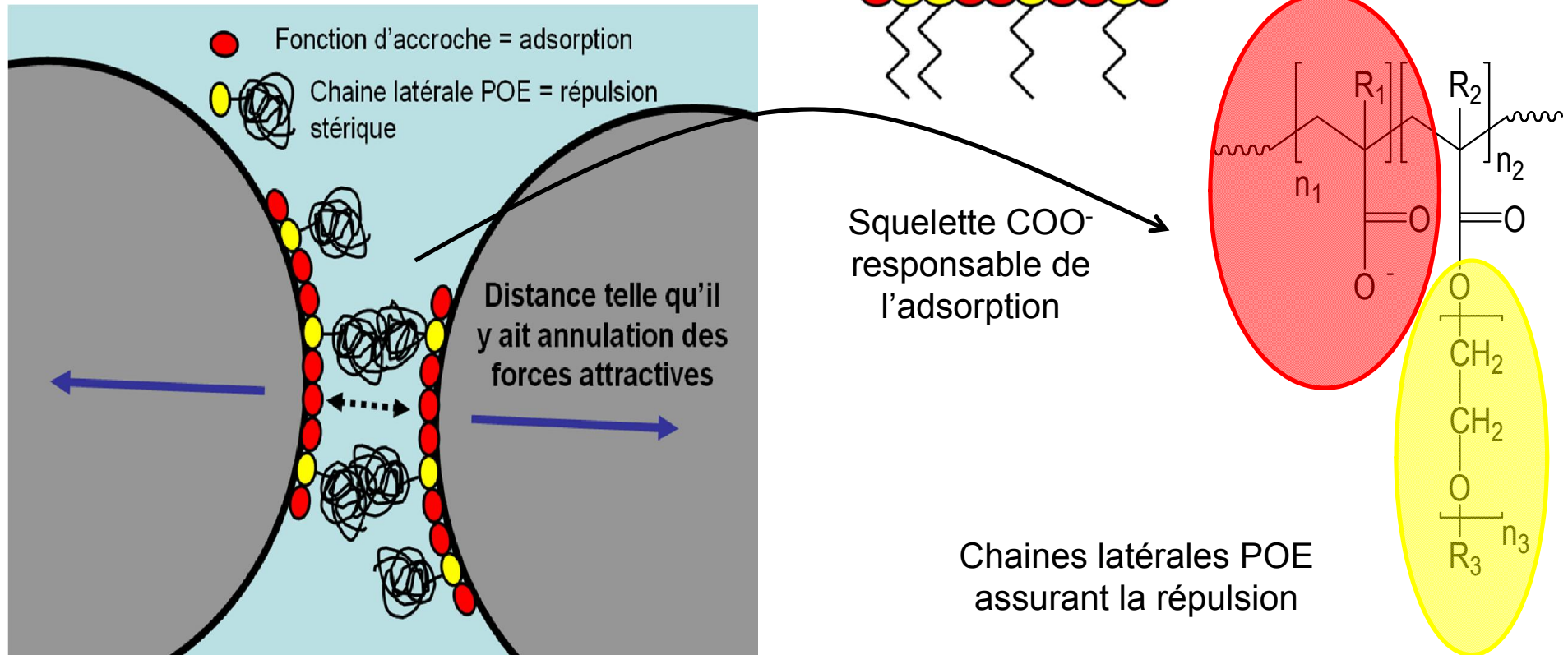
(6) Poly(**C**arboxylate de
Polyéthylène glycol) **PCP** or
PCE

Point Commun:

**molécules ou polymères
anioniques et hydrosolubles**

Les adjuvants – Plastifiants et superplastifiants

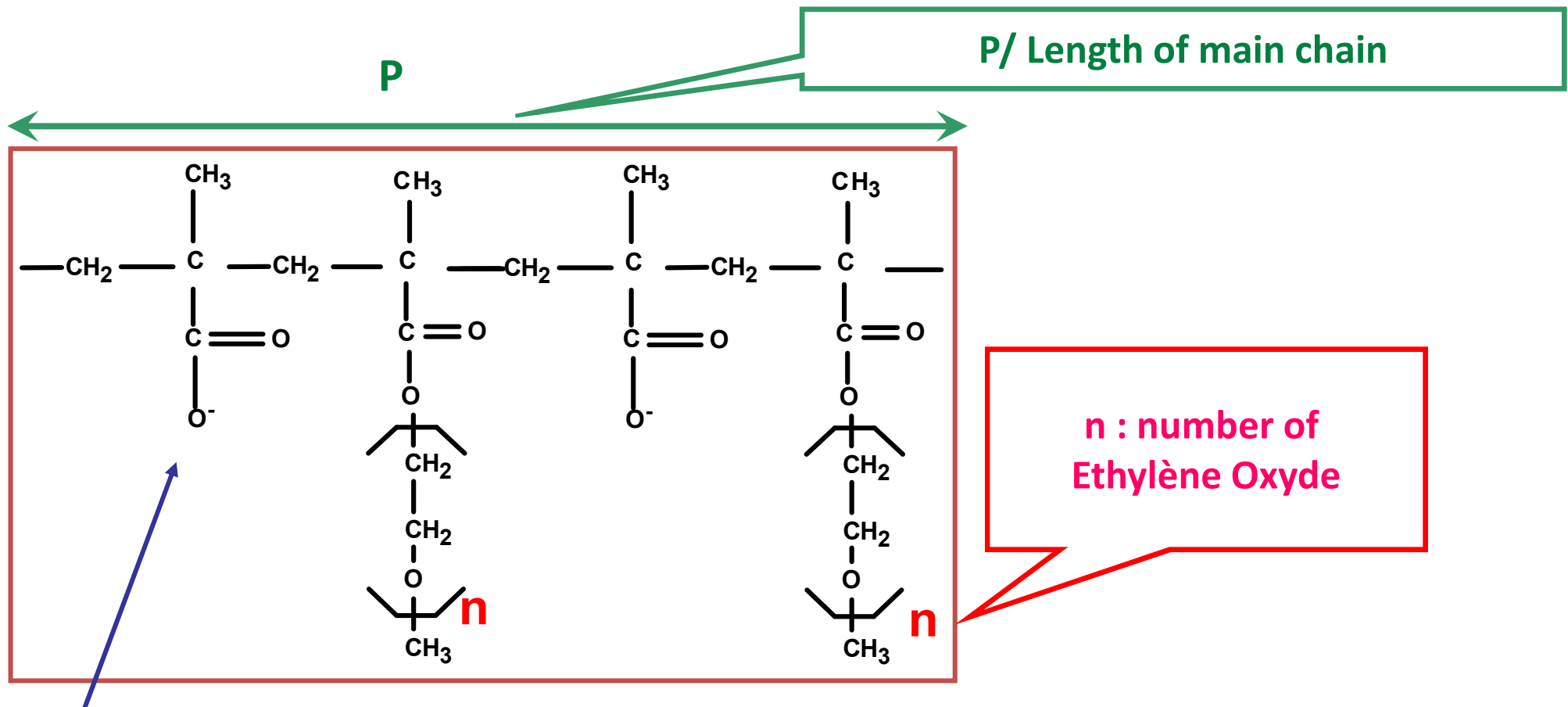
Mécanisme de fluidification



Une molécule avec deux fonctions:

- **Adsorption** : électrostatique (surface du ciment chargé $+$ et COO^- chargé $-$) et spécifique (avec le calcium du ciment)
- **Répulsion stérique** : empêche les particules de ressentir les forces attractives de courte portée

Les dispersants “PCE”: très performants et très adaptables



E : Ester rate number of ester moles / nb of moles

All this parameter influence the initial fluidity, or the rheology during the opening period of a concrete

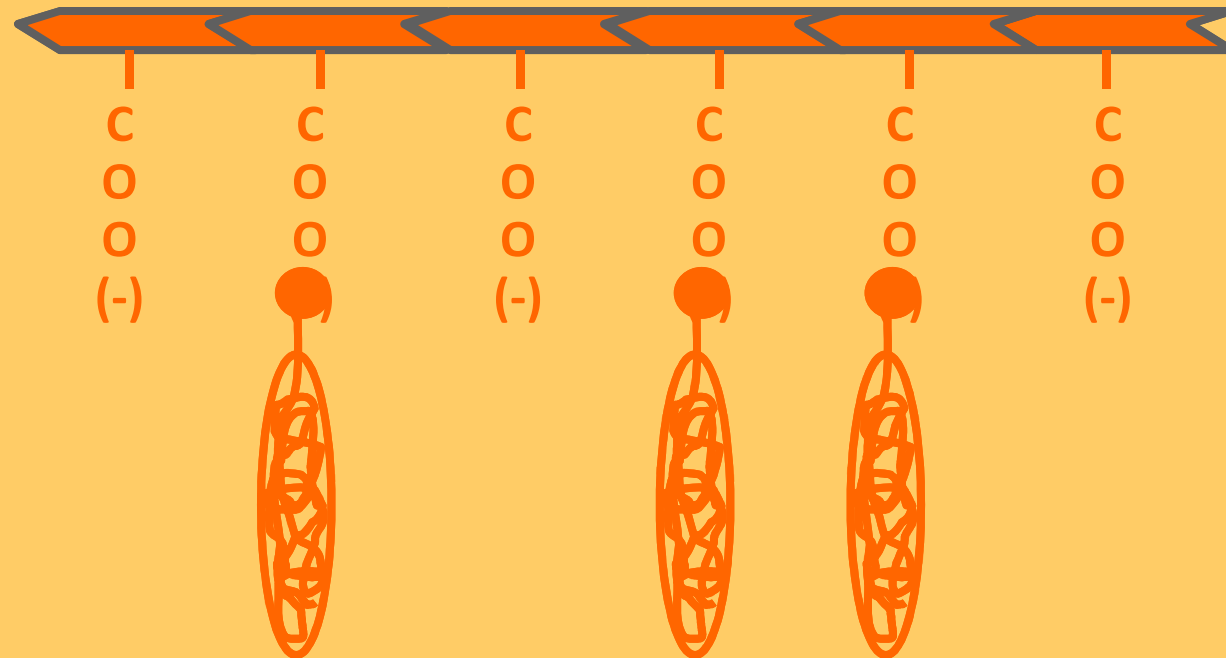
Superplasticizer Chemistry

POLICARBOXYLATE ESTERS (PCE)

Superplastifiant

Nouvelle génération

process 1 :



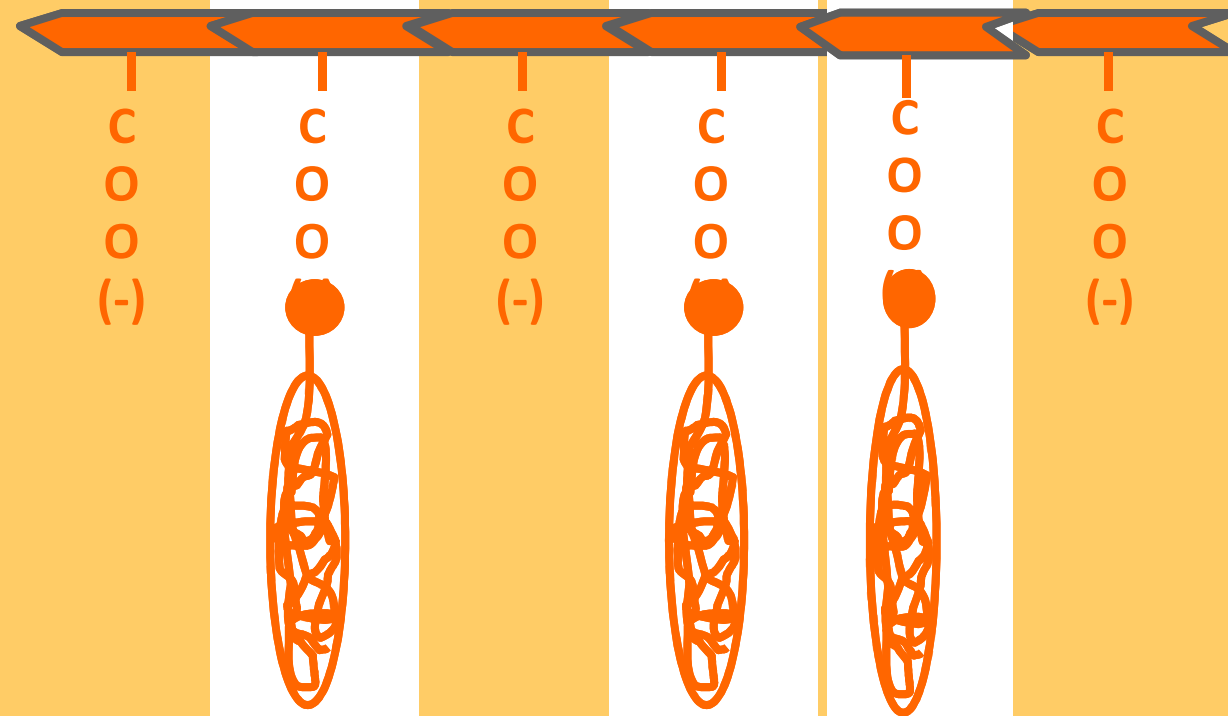
Superplasticizer Chemistry

POLICARBOXYLATE ESTERS (PCE)

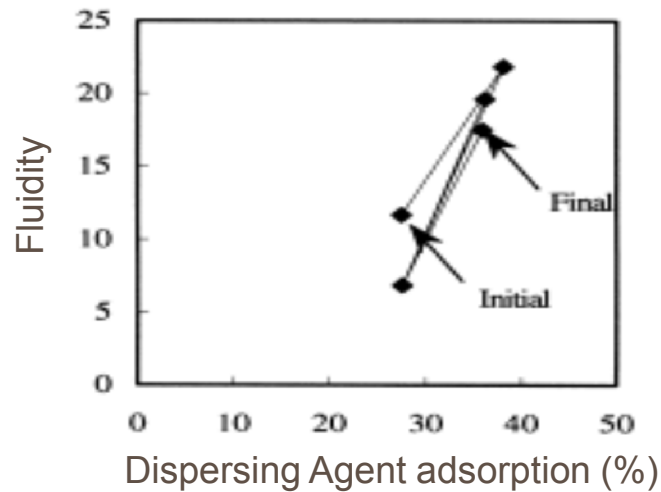
Superplastifiant

New generation

process 2 :

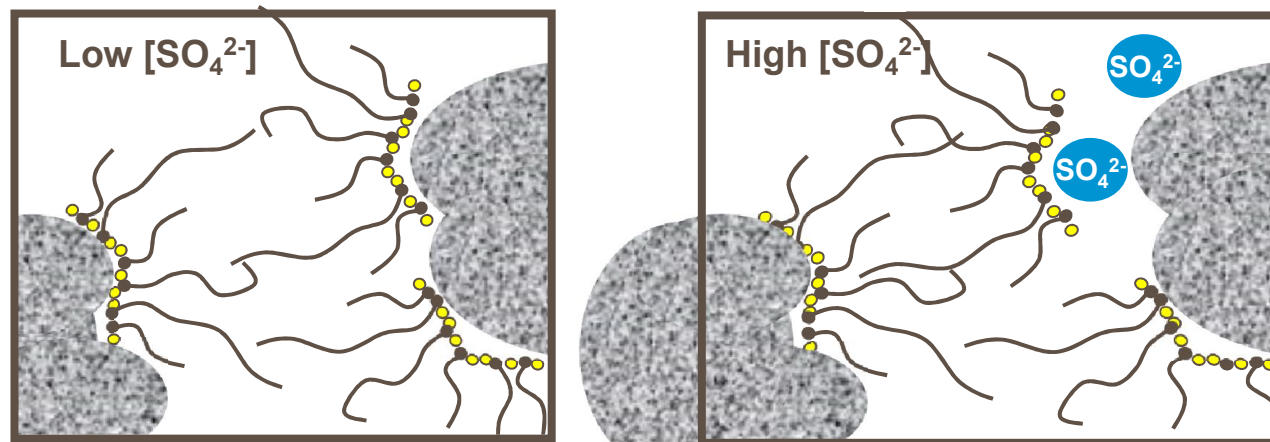


Une relation directe Adsorption $\leftrightarrow$ Fluidification



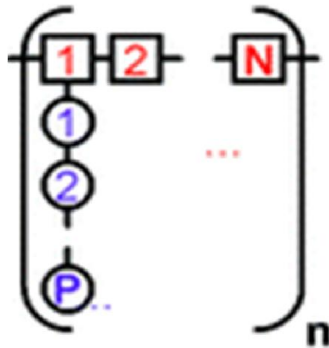
Compétition COO^- / SO_4^{2-} pour
« l' accrochage » (adsorption)
sur les grains

Yamada et al, CCR 31 (2001) 375



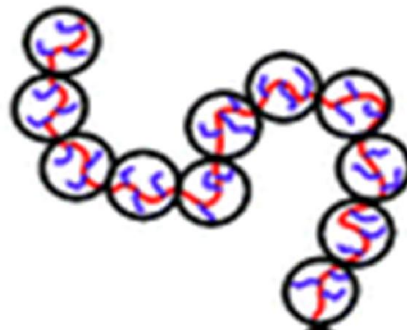
Yamada et al, CCR 31 (2001) 375

I. Conformation du polymère: de la solution vers la surface minérale

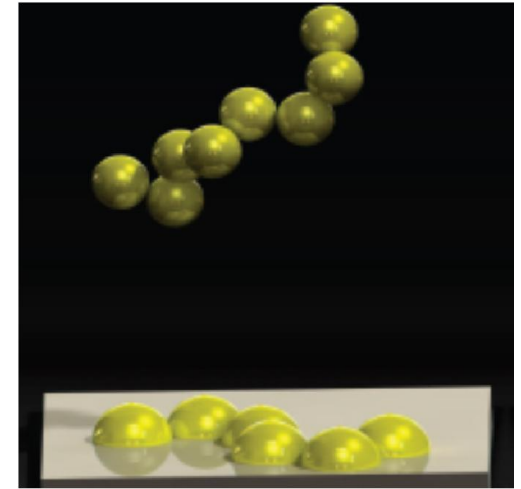


Description du polymère selon Gay et Raphaël

Gay, C; Raphaël, E. Adv. Colloid Interface Sci. 2001



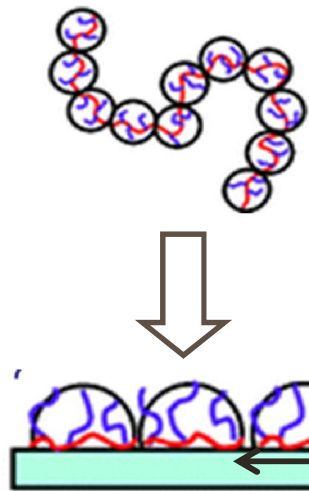
Conformation du polymère en solution sous forme de Flexible Backbone Worm



Conformation du polymère sur la surface minérale chargée

*Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants
Robert J. Flatt, et al. langmuir, Vol. 25, 2009, 845-855*

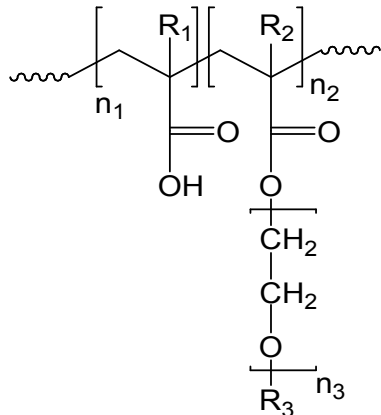
Prédiction du pouvoir couvrant des dispersants



$$S = \underbrace{\frac{\pi}{\sqrt{2}} \cdot a_N \cdot a_P \cdot \left(2 \cdot \sqrt{2} \cdot (1 - 2\chi) \frac{a_P}{a_N} \right)^{\frac{2}{5}}}_{\text{terme constant}} \underbrace{\cdot P^{\frac{9}{10}} \cdot N^{\frac{3}{10}} \cdot n}_{\text{Paramètres structuraux du PCP}}$$

terme constant

Paramètres structuraux du PCP

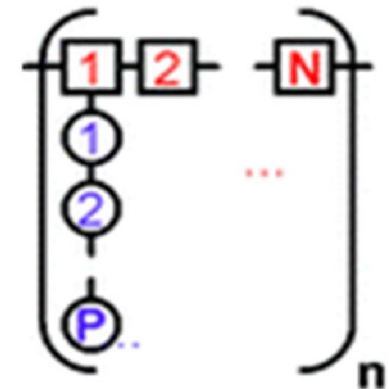


χ : paramètre de solubilité du greffon

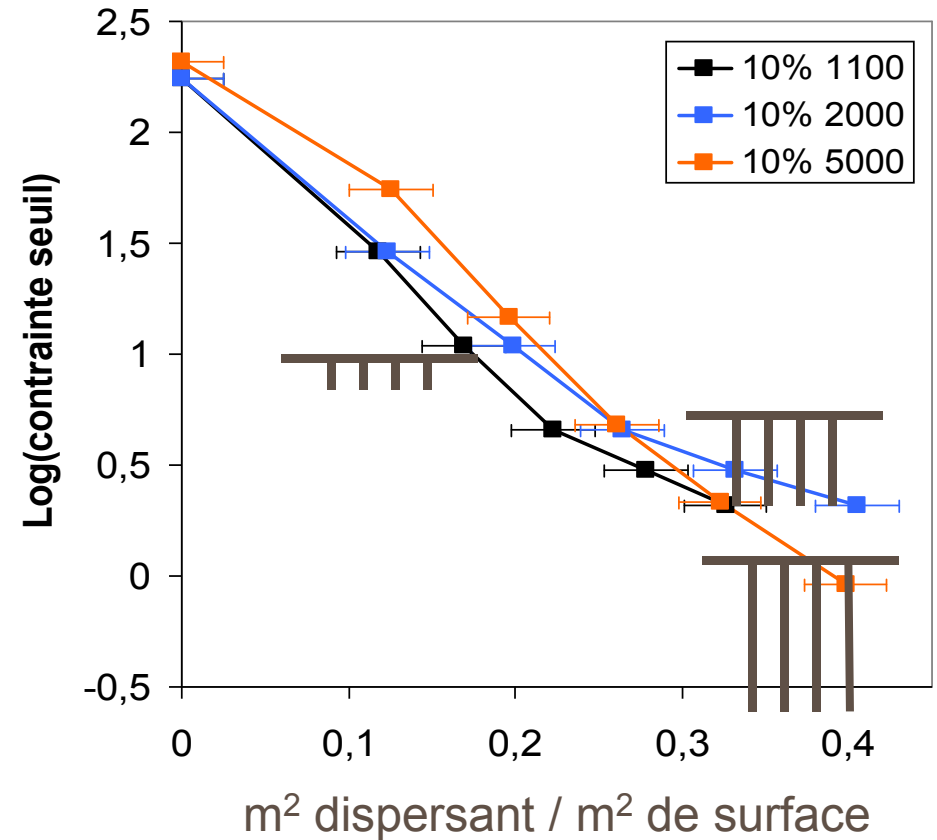
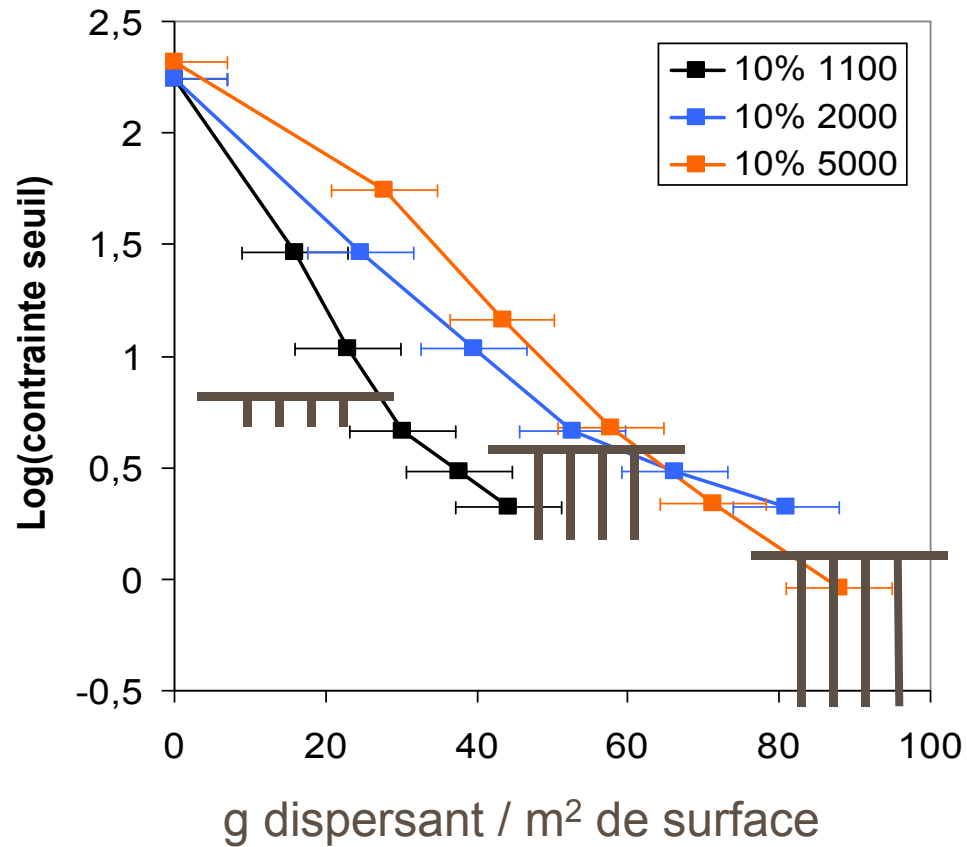
a_N : longueur motif du squelette

a_P : longueur motif du greffon

Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants
Robert J. Flatt, et al. *langmuir*, Vol. 25, 2009, 845-855



Prédiction du pouvoir couvrant des dispersants



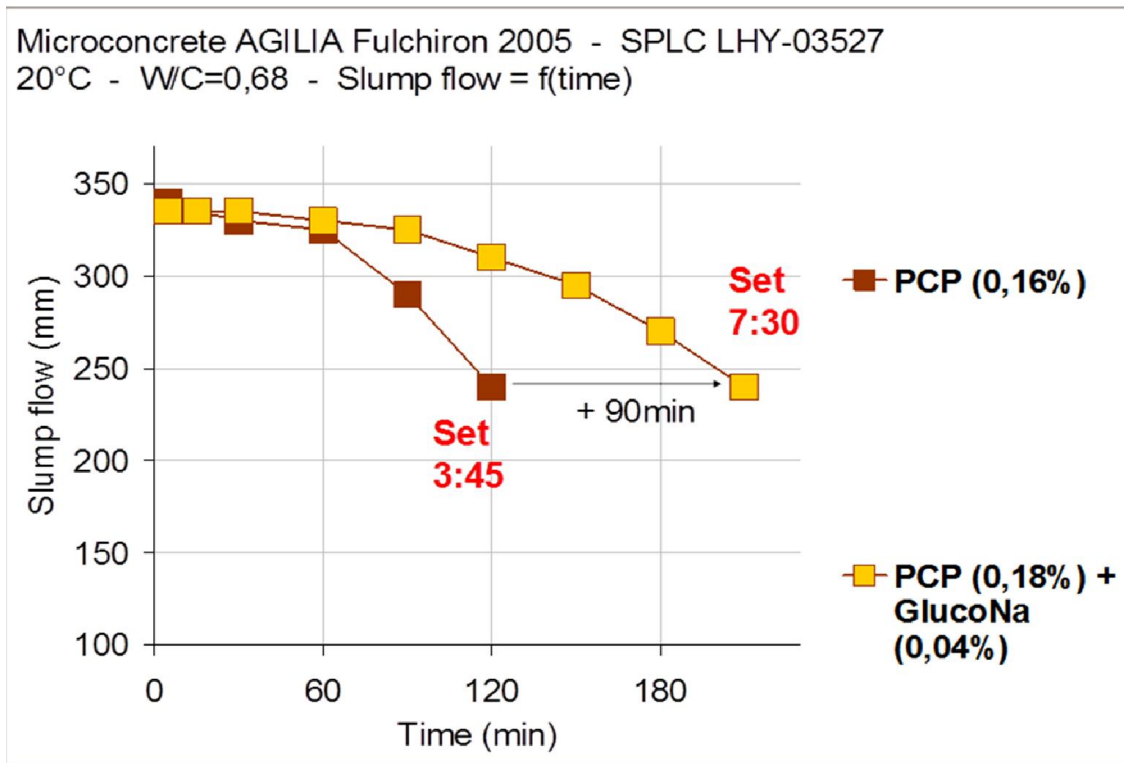
Dalas, F, Mosquet, M., in 13th International Congress on the Chemistry of Cement. 2011. Madrid.

Derniers développement en matière de dispersants

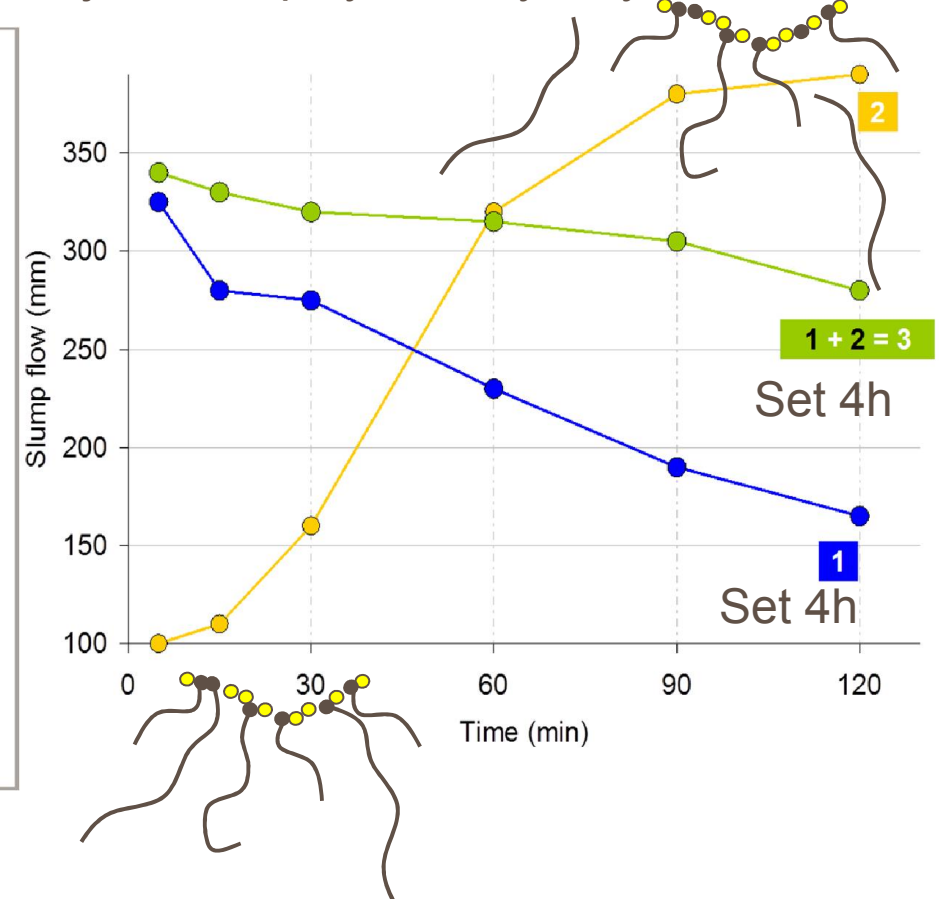
- Séparation optimale des grains (fluidité initiale)
 - Adaptation des structures aux besoins (versatilité du procédé de synthèse)
 - Les premiers modèles (R. Flatt)
- Gestion de l'hydratation (maintien de fluidité)
- Réduction de la viscosité plastique

Gestion de l'hydratation (maintien de fluidité)

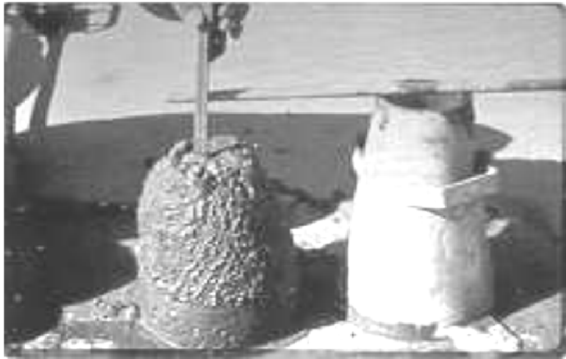
Ajout d'un retardateur



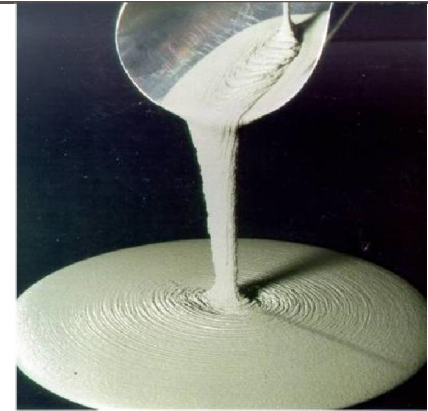
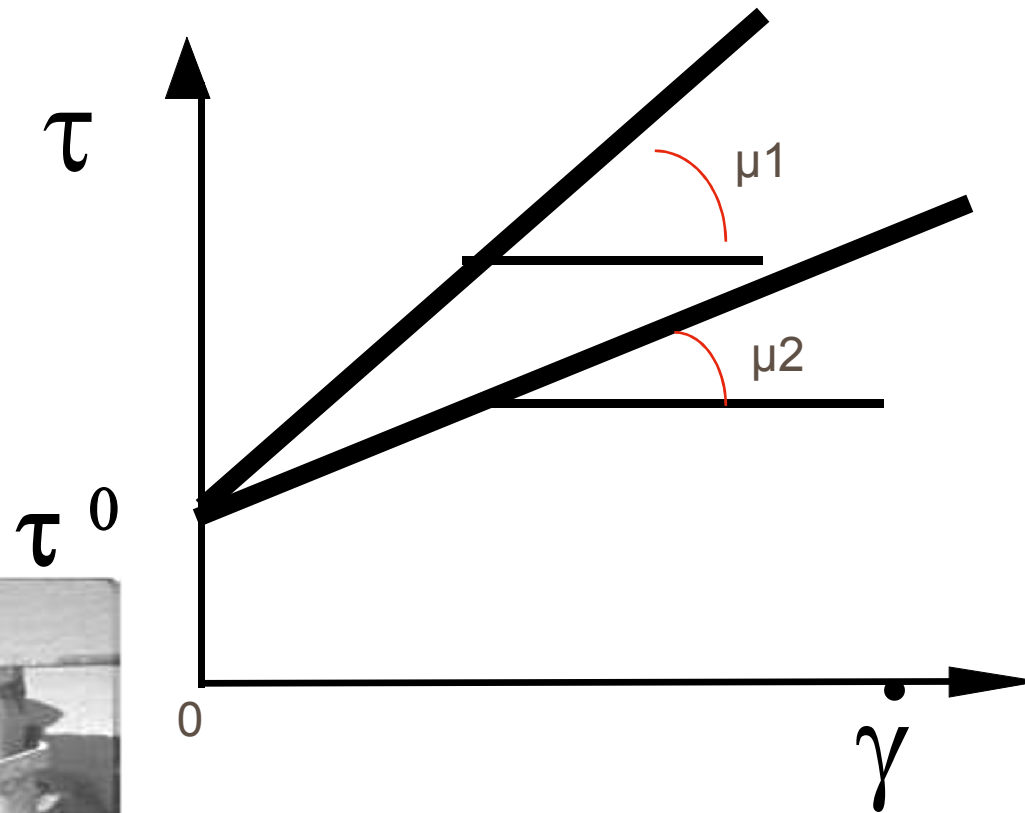
Ajout d'un polymère hydrolysable



Réduction de la viscosité plastique

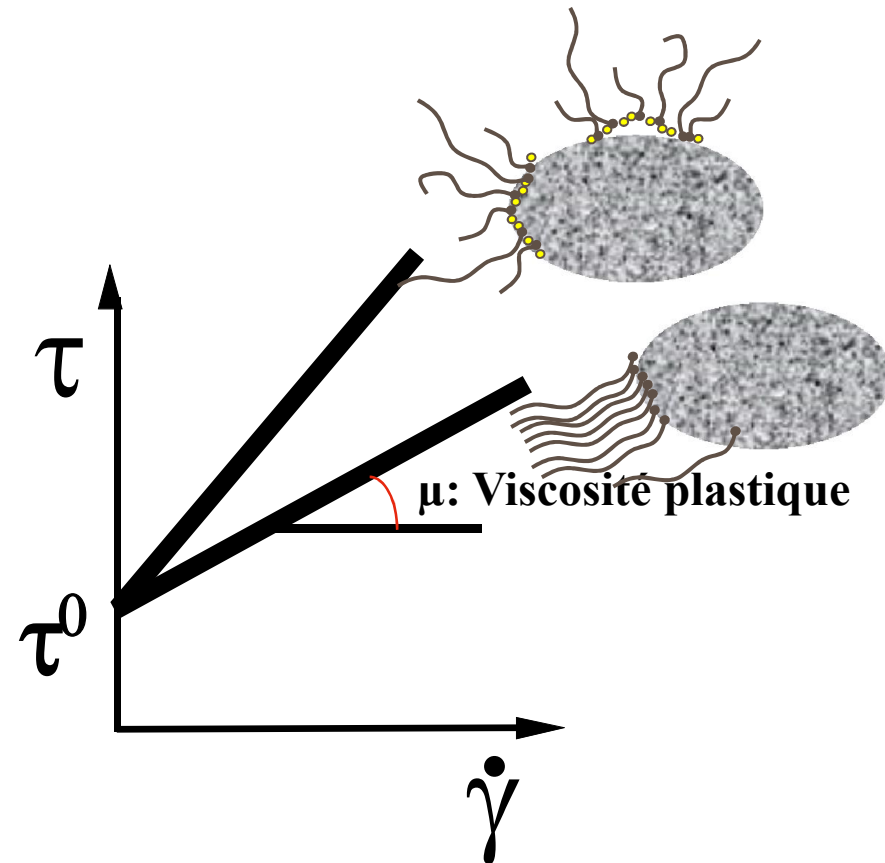


« Slump test »



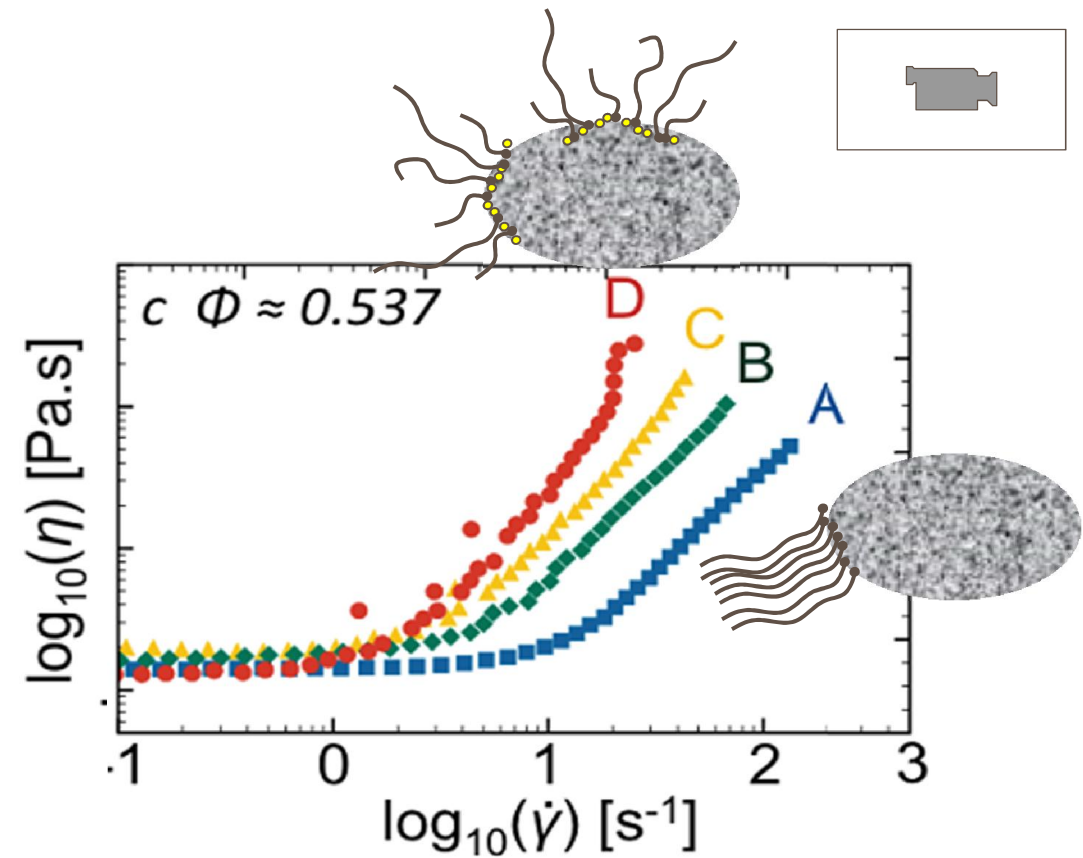
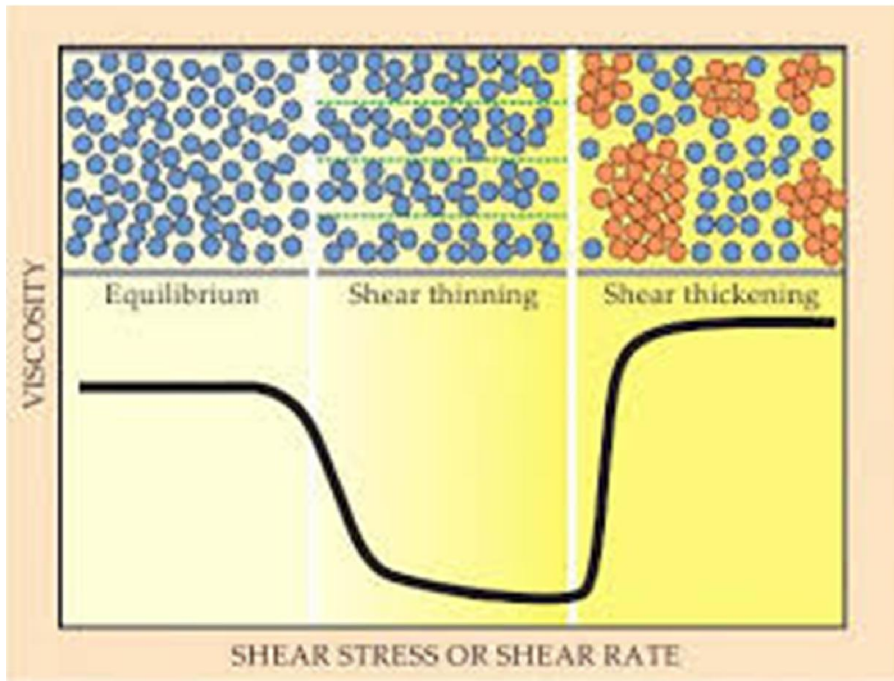
« flow tests »

Viscosité plastique



N Fernandez, M. Mosquet, N. Spencer, Physical Review Letters, 2013

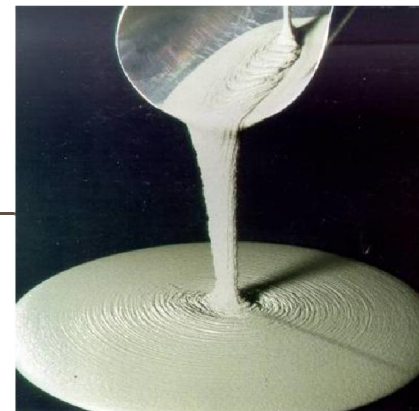
Viscosité plastique et Rhéoépaississement



N Fernandez, M. Mosquet, Spencer, N. *Physical Review Letters*, 2013



And the logics of optimized packings

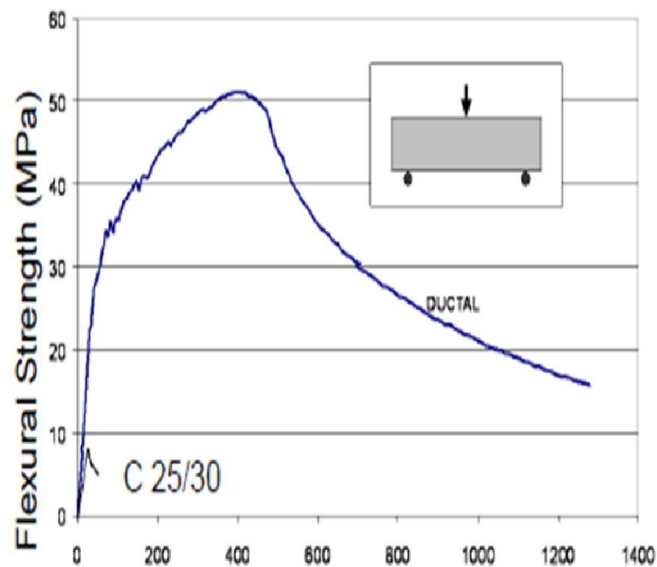


Seoul bridge, South Korea



Ductal®

Gamme de Bétons Fibrés Ultra-Hautes Performances : > 150 MPa (Béton ordinaire 25 MPa)



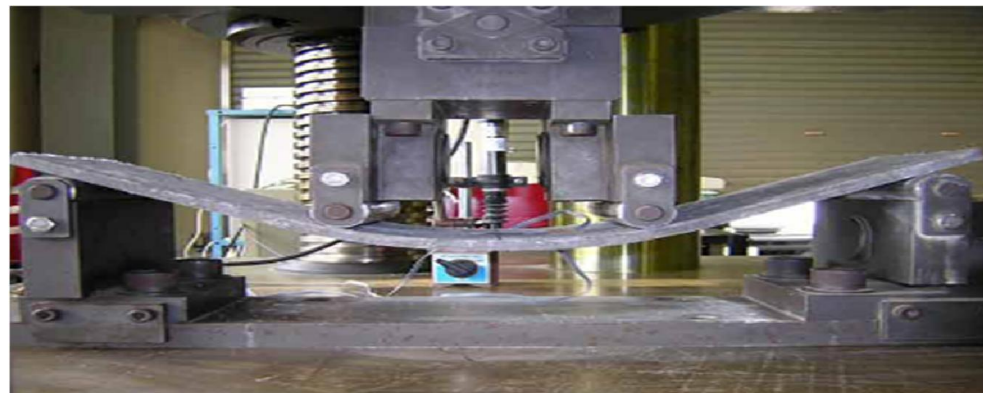
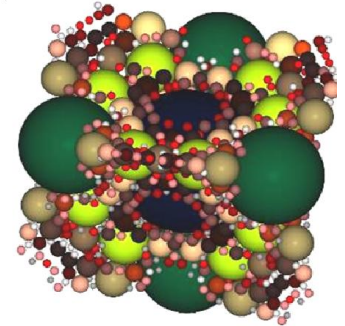
Principes de formulation:

Homogenité: Pas de granulats ($D_{\max} \sim 600 \mu\text{m}$)

Empilement optimisé pour l'ouvrabilité et les résistances mécanique (utilisation d'ultra-fines)

Réduction de l'eau de gachage au maximum ($E/C = 0,2$) (hydratation partielle du ciment) grâce à l'utilisation massive de dispersants

Ductilité apportée par un réseau très dense de fibres (métalliques ou organiques)



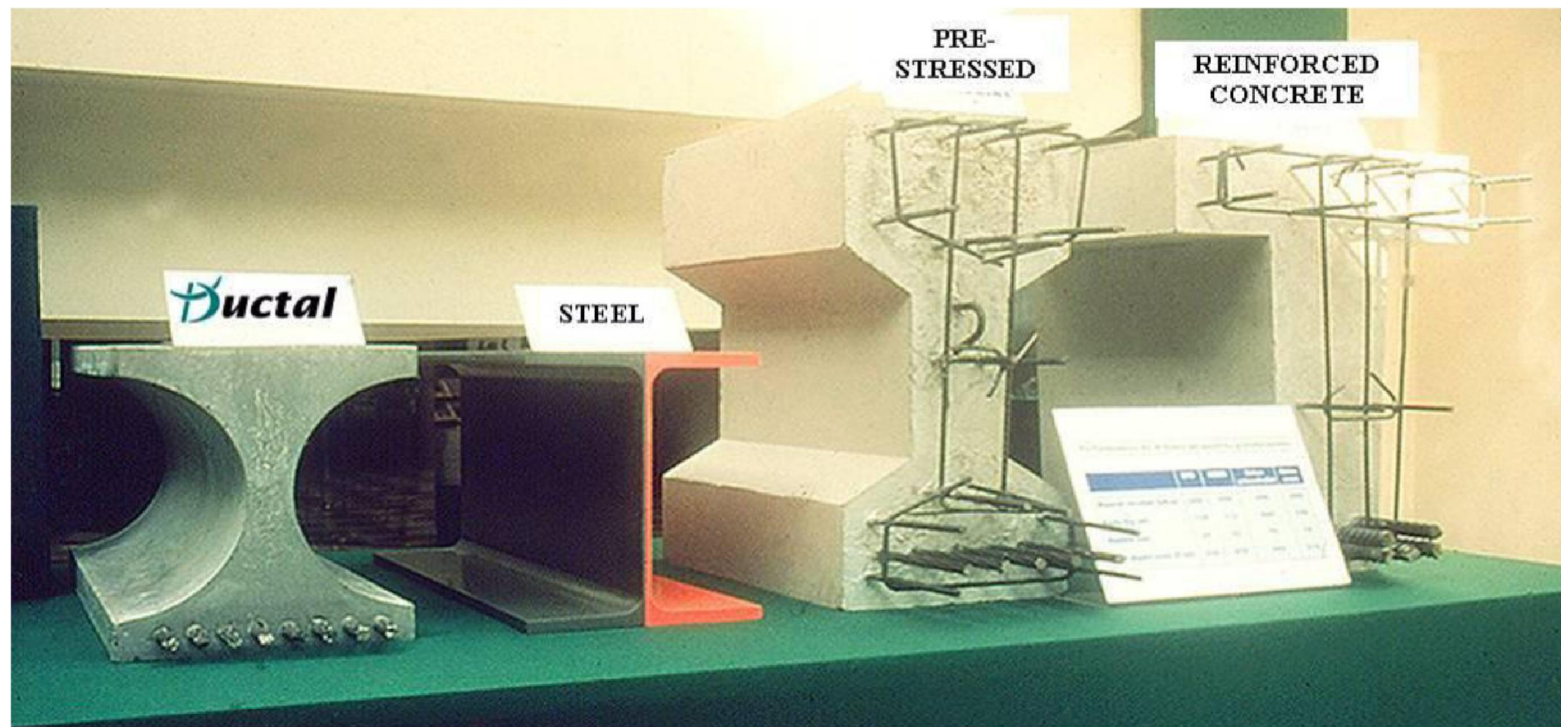
Ductal®

Un matériau (presque) infiniment durable

Properties	Ordinary Concretes	High Perf. Concretes	Very high Perf. Concretes	Ductal® BFUP
Compressive strength	< 40 MPa	40 - 80 MPa	80 - 120 MPa	> 150 MPa
Water reachable porosity (%)	12 - 16	9 - 12	6 - 9	1,5 - 6
Oxyger permaebility (m ²)	10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁸	<10 ⁻¹⁹
Residual portlandite content (kg:m ³)	76	86	66	0
Freeze/thaw + de-icing salt (g/m ²)	> 1000	900	—	7
Carbonation depth (mm)	10	2	—	0,05

Ductal®

Réduire l'épaisseur des structures



WEIGHT OF BEAMS (kg/lineal meter)

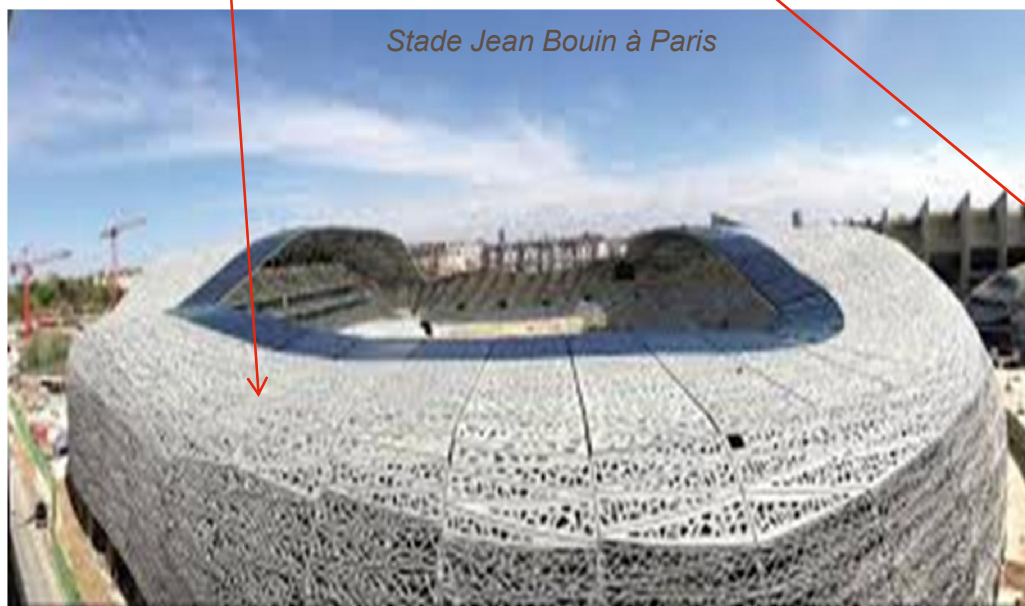
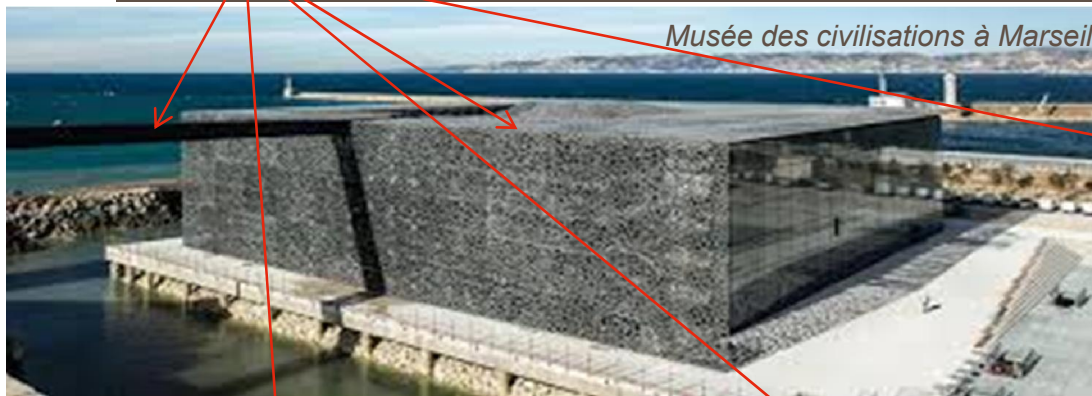
140

112

467

530

Ductal®: des réalisations prestigieuses



Conclusions – Formulation des bétons

- Science complexe faisant appel à la physique **et à la chimie (organique et minérale)**
- Les évolutions majeures sont récentes:
 - 1982 → pour les dispersants (dispersion « stérique »)
 - 1999 → pour l'optimisation des empilements (MEC)
- La science de la formulation a permis de réaliser les dernières avancées majeures dans les bétons:
 - Les bétons auto-plaçants
 - Les bétons ductile ultra-haute performance
 - Les bétons pompables
 - sur plus de 2km sans reprise en horizontal (TGV sud-est)
 - sur plus de 500m sans reprise en vertical (Burj Khalifa)
 - Les bétons esthétiques
 - Les bétons plus écologiques (moins de ciment au m³)
 - Les bétons plus durables (garantie de 120 ans sur des ouvrages d'art)

Mais...

- Les pratiques de formulation restent trop souvent empiriques et les avancées passent difficilement du laboratoire au terrain
- Elles restent trop souvent réservées aux ouvrages de prestige ou très étroitement surveillés (Ouvrages d'art, chantiers SNCF, EDF, ...)

Merci de votre attention

Contribuer à construire des villes ...

Plus accueillantes



Prendre part à la construction de logements pour tous et promouvoir le logement abordable

Plus compactes



Prendre part aux constructions en hauteur pour limiter l'étalement urbain

Plus durables



Contribuer à des bâtiments résistant au temps et qui préservent l'environnement

Plus belles



Favoriser la créativité et la performance architecturales

Mieux connectées



Contribuer à rendre les déplacements plus fluides et plus rapides



Merci de votre attention



LafargeHolcim